



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

ESCOLA POLITÉCNICA

DEPTº DE ENGENHARIA AMBIENTAL - DEA

MEPLIM

MESTRADO PROFISSIONAL EM
GERENCIAMENTO E TECNOLOGIAS
AMBIENTAIS NO PROCESSO PRODUTIVO



SALVADOR
2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

ALBERTO OLIVEIRA DE ALMEIDA

**RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs)
EMITIDOS NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
TUBOS FOTORRECEPTORES ORGÂNICOS**

MESTRADO EM GERENCIAMENTO E TECNOLOGIAS AMBIENTAIS NO PROCESSO
PRODUTIVO

SALVADOR – BAHIA
2005

ALBERTO OLIVEIRA DE ALMEIDA

**RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs)
EMITIDOS NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
TUBOS FOTORRECEPTORES ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo, Universidade Federal da Bahia - UFBA, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Emerson Andrade Sales, Doutor em Génie Chimique, Doctorat Ex Sciences.

SALVADOR – BAHIA
2005

A447r Almeida, Alberto Oliveira de

Recuperação de Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) emitidos no processo de produção de tubos fotorreceptores orgânicos. / Alberto Oliveira de Almeida. – Salvador, 2005.

157 p.; il., color.

Orientador: Prof. Dr. Emerson Andrade Sales

Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo. Ênfase em Produção Limpa) – Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Bahia, 2005.

Inclui Apêndices e Anexos

1. Compostos Orgânicos Voláteis – Aspectos Ambientais 2.

À
Minha família, pelo constante apoio e dedicada compreensão.

AGRADECIMENTOS

A DEUS por me fornecer disposição, motivação e perseverança para enfrentar os desafios e permitir realizar esta e muitas outras conquistas.

Ao Professor Doutor Emerson Andrade Sales, por ter apoiado e acreditado na possibilidade e importância da realização deste trabalho, sempre orientando para o aprofundamento dos temas definidos, bem como incentivando e permitindo as iniciativas quanto ao escopo dos trabalhos de pesquisa.

Aos Professores Doutores José Geraldo de Andrade Pacheco Filho e Marcelo Embiruçu de Souza, membros da Banca Examinadora pela grande contribuição na avaliação e enriquecimento do conteúdo desta dissertação.

Ao Engenheiro Sérgio de Rezende Hortélio, pelo auxílio e disponibilização de dados referentes ao sistema de produção de Tubos Fotorreceptores Orgânicos (OPCs), da Xerox Indústria e Comércio Ltda.

Aos Engenheiros Eduardo Moura e Adilson Ramos, Gerentes Executivos da Xerox Indústria e Comércio Ltda., por permitir e autorizar a realização dos estudos e pesquisas na Unidade de Produção de OPCs.

Ao estudante de Engenharia Química e bolsista de Iniciação Científica do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, Allan Braz Nascimento, cuja contribuição foi importante no auxílio com o “Software” ChemCAD 3.0, utilizado na simulação dos processos de Absorção e Destilação, que permitiu demonstrar a praticidade da proposta defendida nesta dissertação.

À minha mãe, pela orientação nos primeiros encaminhamentos para a formação educacional, e às minhas irmãs e irmãos, pelo constante apoio e cooperação no sentido de atingir os objetivos e realizações educacionais.

Especialmente, à minha companheira e minha filha, pela paciência e compreensão em minha ausência prolongada durante os momentos de estudos e pesquisas, dando o espaço, tempo e apoio necessários para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

E a todas as pessoas que contribuíram, direta ou indiretamente, para a consecução deste trabalho.

.

RESUMO

A presente dissertação tem como tema a recuperação de compostos orgânicos voláteis (COVs), em especial do Tetrahidrofurano (THF), e consiste em um estudo de caso de uma fábrica de tubos receptores orgânicos (OPC), visando propor alternativas para a recuperação do principal solvente utilizado na solução, o THF, para permitir o seu reuso no processo. O THF é um composto orgânico volátil que é parte integrante de uma solução química utilizada na produção de Tubos Fotorreceptores Orgânicos (OPC), que ainda possui em sua formação o Acetato de N-Butila, o Monoclorobenzeno (MCB), o Xileno e o Butanol. A importância da aplicação desse estudo de caso no contexto industrial é a proposta de substituição do método de incineração térmica, atualmente utilizado para abater as emissões gasosas e os efluentes líquidos gerados no processo, por um outro método que proporcione a utilização de uma tecnologia mais limpa, e que possibilite o reuso do THF no próprio processo, devido ao seu alto valor agregado. A metodologia utilizada para alcançar os objetivos propostos foi compreendida por duas etapas: a primeira etapa envolveu a coleta dos dados do processo durante um período de oito meses, e a segunda etapa consistiu na realização de simulações no “software” ChemCAD 3.0, nos métodos de Absorção e Destilação. Durante o estudo, também, identificou-se a existência de processos comerciais para a recuperação e separação do THF através dos métodos de Adsorção e Destilação, comprovando desta maneira a eficácia da proposta deste estudo de caso. Durante as simulações foi possível constatar que o método de Absorção seguido por Destilação pode ser aplicado como alternativa viável à incineração, desde que sejam verificadas algumas variáveis, a exemplo da vazão mássica de ar utilizada para insuflar o interior das salas de revestimento dos tubos fotorreceptores, cuja finalidade é apenas servir como transporte das emissões gasosas para o incinerador. Em função dos resultados verificados durante as simulações, se conclui que os métodos ensaiados são potenciais alternativas para a recuperação e separação do THF no processo de produção de OPC.

Palavras-chave: COV; OPC; Fotorreceptores; Tubos Fotorreceptores Orgânicos.

ABSTRACT

The approach of this work is the recovery of Volatile Organic Chemicals (VOC), specially the Tetrahydrofuran (THF), and It consists a case study of a Organic Photoreceptor Pipes (OPC) factory, seeking to propose alternatives for the recovery of the main VOC in the solution, THF, to allow its reuse in the process. The THF is a volatile organic compound that is part of a chemical solution used to produce Organic Photoreceptor Pipes (OPC), that still keep in its formulation the N-Butyl Acetate, the Monobenzenechlorine, the xylene and the butane alcohol. The importance of the application of this case study in an industrial context is the proposition to change method of current thermal incineration used to remove the gaseous emission and liquid effluent produced in the process, into another one that brings the use of a cleaner technology and that sustain the THF reuse in the same process due to its high aggregated value. The methodology applied to achieve the proposed objective was done in two parts: the first one involved a process data collection during a eight months period and the second part was a software (ChemCAD 3.0) simulation carrying out in the absorption and distillation methods, proving the efficacy of this case proposition study. During the simulation was possible to show up that the Absorption method continued by distillation can be applied as a feasible alternative to the incineration, since that being verified some variables, as a example the mass of air flow used to insufflate inside the rooms of the covering photorreceptor cylinder, which objective is only to serve as a transport of the gaseous emission to the incinerator. Taking in consideration of verified results during the simulation, we can conclude that the tested methods are potential alternatives to the recuperation and THF separation in the OPC production process.

Keywords: VOC; OPC; Photorreceptor; Organic Photorreceptor Cylinder.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classes de COVs, como exemplos de hidrocarbonetos e compostos.....	8
Tabela 2 – Substâncias excluídas da definição de COVs pela EPA.....	9
Tabela 3 – COVs típicos e seus limites de exposição máxima.....	12
Tabela 4 – Vantagens e desvantagens do método de separação por membrana.....	41
Tabela 5 – Análise comparativa dos principais métodos de controle.....	49
Tabela 6 – Vantagens e desvantagens do método de absorção.....	55
Tabela 7 – Alguns casos de misturas azeotrópicas.....	58
Tabela 8 – Quadro resumo para recuperação de THF.....	61
Tabela 9 – Relação geral dos despejos da produção de OPC.....	75
Tabela 10 – Características principais dos COVs no processo de OPC.....	79
Tabela 11 – Acompanhamento da quantidade de COVs na produção de OPC.....	85
Tabela 12 – Síntese do quantitativo de COVs na produção de OPC.....	85
Tabela 13 – Vazão de COVs na emissão gasosa.....	86
Tabela 14 – Vazão de COVs no efluente líquido.....	86
Tabela 15 – Vazão mássica de ar de insuflação.....	86
Tabela 16 – Vazões finais de emissão gasosa e efluente líquido.....	87
Tabela 17-7H – Resultados da simulação da torre de absorção.....	91-99
Tabela 18-18D – Resultados da simulação de absorção/destilação.....	103-107
Tabela 19 – Resultados da simulação de destilação.....	110
Tabela 20 – Investimento estimado para os equipamentos.....	113
Tabela 21 – Tempo de retorno do investimento estimado.....	113
Tabela 22 – Dados do recheio.....	130
Tabela 23 – Fatores para estimar custo de sistema de absorção.....	132

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Curvas de emissões de COVs.....	10
Figura 2 – Fluxo de processo de condensação típica.....	28
Figura 3 – Diagrama de fluxo de processo típico de sistema de adsorção.....	31
Figura 4 – Esquema de processo de adsorção – Basf.....	32
Figura 5 – Torre absorvedora de leito contra-corrente.....	34
Figura 6 – Diagrama típico de “flare”.....	35
Figura 7 – Diagrama de fluxo típico de um biofiltro.....	36
Figura 8 – Diagrama de fluxo de um sistema de separação por membrana.....	40
Figura 9 – Configuração de um separador por membrana.....	40
Figura 10 – Diagrama de um reator de PCO com leito acumulado.....	43
Figura 11 – Vazão para tecnologias de tratamento de COVs.....	47
Figura 12 – Concentrações para tecnologias de tratamento de COVs.....	48
Figura 13 – Esquema de processo de destilação – Basf.....	59
Figura 14 – Gerenciamento ambiental de resíduos.....	63
Figura 15 – Gráfico ilustrativo sobre produção limpa.....	66
Figura 16 – Fluxo das instalações de OPC.....	77
Figura 17 – Diâmetro estimado para diversas vazões de ar e solvente.....	83
Figura 18 – Diagrama de processo/simulação de absorção.....	88
Figura 19 – Captação de vapores mais próxima da fonte.....	89
Figura 20 – Captação de vapores diretamente da fonte.....	90
Figura 21 – Resultado de simulação de absorção com Etileno Glicol– 500 kg/dia.....	91
Figura 22 – Resultado de simulação de absorção com Etileno Glicol– 10.000 kg/dia....	93
Figura 23 – Resultado de simulação de absorção com Isopropanol– 10.000 kg/dia.....	94
Figura 24 – Resultado de simulação de absorção com Isopropanol– 20.000 kg/dia.....	95
Figura 25 – Resultado de simulação de absorção com Tetrahidrofurfuril– 500 kg/dia...96	
Figura 26 – Resultado de simulação de absorção com Água– 500 kg/dia.....	97
Figura 27 – Resultado de simulação de absorção com Água– 10.000 kg/dia.....	98
Figura 28 – Resultado de simulação de absorção com Água– 25.000 kg/dia.....	99
Figura 29 – Resultado de simulação de absorção com Água– 50.000 kg/dia.....	100

Figura 30 – Resultados comparativos de simulação de absorção com Água.....	100
Figura 31 – Diagrama de processo/simulação de absorção seguida de destilação.....	101
Figura 32 – Resultado de simulação de absorção/destilação- 64.680 kg/dia Água.....	104
Figura 33 – Resultado de simulação de absorção/destilação- 46.200 kg/dia Água.....	105
Figura 34 – Resultado de simulação de absorção/destilação- 21.000 kg/dia Água.....	106
Figura 35 – Resultado de simulação de absorção/destilação- 7.000 kg/dia Água.....	107
Figura 36 – Resultado de simulação de absorção/destilação- 4.200kg/dia Água.....	108
Figura 37 – Resultado de simulação de absorção/destilação- 2.000 kg/dia Água.....	108
Figura 38 – Diagrama de processo/simulação de destilação.....	109
Figura 39 – Resultado de simulação de destilação do efluente líquido.....	111
Figura 40 – Impactos ambientais do tolueno.....	122
Figura 41 – Impactos ambientais de COV oxigenado.....	122
Figura 42 – Torre absorvedora de leito contra-corrente.....	124
Figura 43 – Absorvedor de fluxo cruzado.....	127
Figura 44 – Torre de bandejas.....	127
Figura 45 – Câmara de spray vertical.....	128
Figura 46 – Absorvedor tipo Venturi.....	128
Figura 47 – Absorvedor Centrífugo.....	129

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COV – Compostos Orgânicos Voláteis.....	1
EPA – Agência de Proteção Ambiental Americana.....	2
THF – Tetrahidrofurano.....	2
HAP – Poluentes de Ar Perigosos.....	8
FMVCP – Programa Federal Americano de Veículos Motorizados.....	10
ACGIH – Conferência Governamental Americana de Higienistas Industriais.....	11
TLV – Valor Limite de Exposição.....	11
MAC – Concentrações Máximas Admissíveis.....	11
PPM – Partes por Milhão.....	12
OSHA – Administração em Segurança e Saúde Ocupacional.....	12
ASHRAE – Sociedade Americana de Eng. de Refrigeração e Ar Condicionado.....	12
TVOC – Compostos Orgânicos Voláteis Totais.....	12
AIHA – Associação Americana de Higiene Industrial.....	12
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.....	16
CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - SP.....	16
FEEMA – Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente - RJ.....	17
GIRS – Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos.....	17
IARC – Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer.....	20
GLP – Gás Liquefeito de Petróleo.....	24
CFC – Clorofluorcarbono.....	26
PSNAAQS – Padrões Primários e Secundários da Qualidade do Ar Ambiental.....	37
UV – Ultravioleta.....	42
PCO – Oxidação Fotocatalítica.....	42
BHT – Hidroquinona (Inibidor do peróxido do THF).....	59
OPC – Tubos Fotorreceptores Orgânicos.....	60
CCI – Comissão Científica Independente.....	66
RIP – Resíduos Industriais Perigosos.....	66
ACV – Análise de Ciclo de Vida.....	67

UC – Primeira camada de revestimento do OPC.....	69
CG – Camada de revestimento intermediária do OPC.....	69
CT – Última camada de revestimento do OPC.....	70
BEW – Etapa de limpeza das extremidades do OPC.....	70
PLC – Controle Lógico Programável.....	70
MCB – Monoclorobenzeno.....	72
LEL – Limite Inferior de Explosividade.....	77
NTS – Número Teórico de Estágios.....	83
FDS – Ficha de Dados de Segurança.....	87
CFM – Unidade de vazão em pés cúbicos.....	89
AISI – Instituto Americano de Padronização Industrial.....	129
PVC – Polivinil Clorado.....	129
OAQPS – Organização para Qualidade de Sistemas de Absorção.....	129

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
2.1 Poluição industrial.....	4
2.2 Compostos Orgânicos Voláteis – COVs.....	8
2.3 Processos de incineração.....	14
2.3.1 Estágio atual da incineração no Brasil.....	15
2.3.2 Nordeste incinera com Fornos da Cetrel e Cinal.....	17
2.3.3 Proibir a incineração: Livre de substâncias tóxicas.....	18
2.4 Gás natural.....	22
2.5 Tecnologias de recuperação de COVs.....	25
2.5.1 Redução na fonte.....	25
2.5.2 Métodos de controle de COVs – Tec. Convencionais.....	27
2.5.2.1 Condensação.....	27
2.5.2.2 Adsorção.....	29
2.5.2.3 Absorção.....	33
2.5.2.4 “Flare”.....	35
2.5.2.5 Tratamento biológico.....	35
2.5.2.6 Modificação de odor.....	37
2.5.2.7 Diluição.....	37
2.5.3 Métodos de controle de COVs – Tec. Emergentes.....	38
2.5.3.1 Separação por membrana.....	39

2.5.3.2	Processos de oxidação.....	41
2.5.3.3	Oxidação catalítica com ozônio.....	43
2.5.3.4	Destruição por corona.....	43
2.5.3.5	Destruição por plasma.....	44
2.5.4	Comparação de tecnologias.....	45
2.6	Métodos de separação de COVs	49
2.6.1	Separação de misturas.....	50
2.6.1.1	Destilação.....	50
2.6.1.2	Esgotamento.....	51
2.6.1.3	Extração líquido-líquido.....	52
2.7	Escolha do método de recuperação e separação de COVs	52
2.7.1	Método de recuperação: Absorção.....	53
2.7.1.1	Descrição da tecnologia.....	53
2.7.1.2	Problemas potenciais em absorvedores.....	54
2.7.2	Método de separação: Destilação.....	55
2.7.2.1	Formação de peróxido.....	59
2.7.3	Possibilidades para recuperação do THF - Resumo.....	60
2.8	Produção e tecnologias limpas.....	62
2.9	Reciclagem e termodinâmica.....	66
3.	DESCRIÇÃO DO PROCESSO.....	68
3.1	Lavagem final dos tubos de alumínio.....	68
3.2	Revestimento dos tubos de alumínio.....	69
3.3	Preparação das soluções orgânicas.....	73
3.4	Flangeamento, embalagem e controle da qualidade.....	74
3.5	Área de utilidades.....	74
3.5.1	Efluentes líquidos.....	75
3.5.2	Efluentes gasosos.....	76
3.6	Esquema do processo de fabricação de OPC.....	77
3.6.1	COVs utilizados na processo de OPC.....	78
3.7	Dados de produção.....	80

4. METODOLOGIA E RESULTADOS.....	81
4.1 Dados do processo.....	81
4.2 Simulação dos processos.....	82
4.3 Resultados e Discussões.....	84
4.3.1 Dados coletados do processo.....	84
4.3.2 Simulação da absorção.....	87
4.3.3 Simulação da absorção seguida de destilação.....	101
4.3.4. Simulação da destilação.....	109
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	112
5.1 Análise preliminar de viabilidade econômica.....	112
5.2 Aspectos ambientais.....	114
6. CONCLUSÃO.....	115
7. APÊNDICE.....	118
7.1 Características do THF.....	118
7.1.1 Propriedades físicas e químicas.....	118
7.1.2 Recuperação do THF.....	120
7.2 Recuperação/valorização energética de solventes.....	120
7.3 Equipamentos de absorção.....	123
7.4 Estimativas econômicas para absorção.....	129
8. ANEXO.....	134
8.1 FDS do THF.....	134
8.2 Foto do OPC e local de instalação.....	138
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	139

1. INTRODUÇÃO

O presente estudo de caso tem como seu maior propósito avaliar e propor alternativas para a recuperação e separação de compostos orgânicos voláteis (COVs), em substituição ao uso da incineração térmica, método atualmente utilizado para abater as emissões gasosas e os efluentes líquidos gerados no processo industrial que serviu de base para este trabalho. A fim de permitir uma maior abrangência em torno do tema principal, verificou-se a importância de se realizar pesquisas e fazer abordagens em temas correlatos a exemplo de poluição industrial, conceito e características dos COVs, tecnologias de recuperação de COVs e tecnologias limpas, sendo este último tema uma base de reforço para a proposição deste trabalho.

A escolha do tema foi motivada, inicialmente, pelo interesse no conhecimento de um processo industrial e, ao longo do desenvolvimento do trabalho, pelo constante desafio em abordar um assunto específico da área da química industrial. Devido a esse fato, dúvidas e problemas foram identificados, principalmente com relação à interação com o “software” utilizado para realizar as simulações nos métodos de recuperação e separação dos COVs.

A necessidade do uso de programa de computador para realizar as simulações, teve como princípio a demonstração prática das alternativas propostas para a recuperação dos solventes permitindo uma análise de viabilidade técnica preliminar.

Portanto, as etapas utilizadas para a elaboração desta dissertação tiveram por premissa a seguinte ordem temporal dos fatos: pesquisar temas correlatos ao tema principal, através de livros, manuais, periódicos, apostilas e meios eletrônicos; compreender o processo industrial em estudo; definir e aplicar a metodologia utilizada para atingir os objetivos propostos; demonstrar os resultados obtidos nas simulações e a conclusão do trabalho.

Por se tratar de um estudo de caso sobre recuperação de compostos orgânicos voláteis, tornou-se evidente a necessidade de, nesta introdução, fazer uma abordagem inicial sobre o conceito e os tipos destes compostos, como pode ser verificado a seguir.

A Agência de Proteção Ambiental (EPA), dos Estados Unidos, define um COV como todo composto de carbono que participa nas reações fotoquímicas atmosféricas.

Os compostos orgânicos voláteis constituem uma ampla variedade de substâncias odoríferas e tóxicas que incluem hidrocarbonetos, olefinas, aromáticos e várias moléculas contendo oxigênio, nitrogênio, enxofre e halogênios. Os efeitos destas substâncias na saúde humana variam de uma simples indisposição até um sério risco, e regulamentos têm sido decretados para limitar suas emissões. Os COVs representam um grande problema na poluição do ar de interiores e exteriores. Eles são emitidos, praticamente, de todas as fontes industriais, de uma forma ou de outra. Na atmosfera, eles combinam com óxidos de nitrogênio e luz solar para formar ozônio, um oxidante que possui efeitos prejudiciais às plantas e vida animal.

Há muitos tipos de poluentes no meio ambiente, variando de sólido a líquido e gasoso. As substâncias líquidas e sólidas podem estar na forma de finas partículas ou aerossóis. A classificação desses poluentes pode estar baseada na origem, composição, propriedades químicas, efeitos fisiológicos, localização física ou apenas legislação. Poluentes podem ser descritos como natural, particulado ou gasoso e primário ou secundário. Contaminantes primários são emitidos para a atmosfera a partir de um processo, enquanto os contaminantes secundários surgem de uma reação química na atmosfera.

Conforme relatado anteriormente, o foco desta dissertação é a recuperação dos COVs do processo de revestimento dos tubos fotorreceptores orgânicos, pois atualmente as emissões gasosas são abatidas pelo método de incineração térmica, o efluente líquido clorado é enviado para Central de Tratamento de Efluente Líquido - Cetrel para queima em incinerador líquido, e o efluente líquido não-clorado, tem como destino a empresa PiroSol, situada no Estado de São Paulo. Entretanto, a prioridade desse projeto de pesquisa será dada ao THF, uma vez que é o COV utilizado em maior volume na solução orgânica, além de ser o de maior custo financeiro.

Pretende-se com esse estudo de caso fazer uma proposição de um sistema para recuperação de COVs contidos na emissão gasosa e no efluente líquido, para em seguida possibilitar que seja reutilizado no referido processo, contribuindo para a

redução dos custos de aquisição do composto orgânico e da destinação dos resíduos e, principalmente, propor a aplicação de uma tecnologia mais limpa para o processo em questão, permitindo desta maneira a proteção ao meio ambiente, bem como a redução do uso de recursos naturais não renováveis, de maneira sustentável, a exemplo do Gás Natural utilizado como combustível para queima dos compostos orgânicos no incinerador.

Os demais compostos orgânicos, existentes na solução, poderão ser separados caso se demonstre viabilidade técnica e econômica. Em decorrência de particularidades específicas dos compostos orgânicos clorados, é possível que estes continuem sendo tratados separadamente.

Portanto, a partir do exposto acima, é possível estabelecer como foco deste trabalho os seguintes objetivos:

- objetivo geral: estudar alternativas de minimização de emissões e efluentes de compostos orgânicos voláteis no processo produtivo de tubos fotorreceptores orgânicos;
- objetivos específicos: investigar possibilidades de melhorias com relação às emissões e efluentes e propor ou avaliar alternativas de recuperação dos compostos orgânicos voláteis (emissões e efluentes) para reuso no próprio processo.

Entretanto, é importante esclarecer que a proposta deste estudo de caso é dar ênfase às avaliações de alternativas ambientais.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo trata do referencial teórico, ou seja, o material resultante da pesquisa realizada em torno do tema principal e dos demais que serviram de preâmbulo para a formatação da dissertação.

Tendo como foco a pesquisa sobre técnicas convencionais de recuperação e separação de COV, com a finalidade de apresentar alternativas de tecnologias mais limpas para o processo produtivo em estudo, considerou-se que outros temas correlatos a um processo industrial e seus respectivos impactos no meio ambiente mereceu uma atenção específica, com o objetivo de permitir um entendimento global sobre este estudo de caso. Daí a oportunidade de realizar pesquisas em temas como poluição industrial e do ar, tipos e características dos COVs, processo de incineração, gás natural, tecnologias limpas, entre outros.

Portanto, inicia-se a descrição deste capítulo com o tema de poluição industrial, e ao longo da dissertação são apresentados os demais temas, de maneira que foram considerados textos literais dos referidos autores, bem como uma análise crítica ou comentários, por parte do autor desta dissertação.

2.1 Poluição Industrial

O desenvolvimento industrial ocorreu de forma extremamente acelerada a partir da revolução industrial, depois de meados do século XIX. A partir deste período, a poluição ambiental causada pelo homem aumentou consideravelmente e de modo descontrolado, de forma que as relações entre o homem e o seu meio ambiente se modificaram. Atualmente não é possível estimar a enorme quantidade de produtos e substâncias produzidas industrialmente, sendo que os dejetos e emissões das mesmas ao meio ambiente são igualmente diversos.

A poluição industrial ocorre em todos os meios da biosfera, na água doce, nos oceanos, na atmosfera e no solo. Conseqüentemente as comunidades biológicas

dos ecossistemas estão em contato com substâncias e materiais não naturais, a maioria dos quais causando algum tipo de dano ecológico.

A poluição industrial afeta diretamente o homem, uma vez que está sujeito a ingerir água e alimentos contaminados e respirar o ar poluído. Exemplos da seriedade deste problema são a intoxicação e morte de dezenas de pessoas em Minamata, no Japão, após consumirem peixes contaminados com mercúrio. Eventos como este, envolvendo contaminação de alimentos com poluentes industriais, têm sido comuns ao longo das últimas décadas.[2]

Agentes principais da poluição industrial são os gases tóxicos liberados na atmosfera, os compostos químicos orgânicos e inorgânicos lançados nos corpos hídricos e a poluição do solo com o uso de pesticidas.

Entre os poluentes mais prejudiciais ao ecossistema estão os metais pesados. Estes elementos existem naturalmente no ambiente e são necessários em concentrações mínimas na manutenção da saúde dos seres vivos (são denominado oligoelementos ou micronutrientes). Alguns metais essenciais aos organismos são o ferro, cobre, zinco, cobalto, manganês, cromo, molibdênio, vanádio, selênio, níquel e estanho, os quais participam do metabolismo e formação de muitas proteínas, enzimas, vitaminas, pigmentos respiratórios (como o ferro da hemoglobina humana ou o vanádio do sangue das ascídias). No entanto, quando ocorre o aumento destas concentrações, normalmente acima de dez vezes, efeitos deletérios começam a surgir.[2]

A crescente quantidade de indústrias atualmente em operação, especialmente nos grandes pólos industriais do mundo, tem causado o acúmulo de grandes concentrações de metais nos corpos hídricos como rios, represas e nos mares costeiros. Isto ocorre, pois grande parte das indústrias não trata adequadamente seus efluentes antes de lançá-los no ambiente.

Os metais, quando lançados na água, agregam-se a outros elementos, formando diversos tipos de moléculas, as quais apresentam diferentes efeitos nos organismos devido a variações no grau de absorção pelos mesmos.

O zinco, por exemplo, pode formar $ZnOH$, $ZnCO_3$; o mercúrio pode constituir $HgCl_2$, Hg_2SO_3 ; o chumbo pode constituir $PbOH$, $PbCO_3$, e assim por diante. Apesar da toxicidade de cada metal variar de acordo com a espécie, existe uma classificação da toxicidade relativa dos metais mais comuns no meio ambiente, em ordem decrescente de periculosidade: Hg, Ag, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, As, Cr, Sn, Fe, Mn, Al, Be, Li.[2]

“Um dos efeitos mais sérios da contaminação ambiental por metais pesados é a bioacumulação dos poluentes pelos organismos vivos”. [2] Animais e plantas podem concentrar os compostos em níveis milhares de vezes maiores que os presentes no

ambiente. O acúmulo de metais e outros poluentes industriais pelos organismos pode ter efeito bastante abrangente já que possibilita o transporte dos contaminantes via teia alimentar para diversos níveis tróficos da cadeia alimentar. “Este efeito culmina com a ocorrência das maiores taxas de contaminação nos níveis mais altos da teia trófica (consumidores secundários e terciários)”. [2]

A atividade industrial está, inevitavelmente, associada a uma certa degradação do ambiente, uma vez que não existem processos industriais totalmente limpos. A periculosidade das emissões industriais varia com o tipo de indústria, matérias primas usadas, processos de fabricação, produtos fabricados ou substâncias produzidas, visto conterem componentes que afetam os ecossistemas.

Neste sentido, tornou-se prioritário a implementação de medidas que visem reduzir ou eliminar estas fontes de poluição, o que tem vindo a ser concretizado através de um “conjunto de programas e incentivos econômicos que colocam à disposição das indústrias meios financeiros capazes de melhorar a qualidade do ambiente”. [3]

De um modo geral as principais origens da poluição industrial são:

as tecnologias utilizadas, muitas vezes envelhecidas e fortemente poluentes, com elevados consumos energéticos e de água, sem tratamento adequado dos efluentes com rara valorização de resíduos; a inexistência de sistemas de tratamento adequado dos efluentes; a inexistência de circuitos de eliminação adequados dos resíduos, em particular dos perigosos; localização das unidades na proximidade de áreas urbanas, causando incômodos e aumentando os riscos; localização das unidades em solos agrícolas, causando a sua contaminação e prejudicando as culturas; localização das unidades em zonas ecologicamente sensíveis, perturbando e prejudicando a fauna e a flora; realização das descargas de efluentes em águas subterrâneas ou superficiais, com risco de contaminação das águas de consumo; depósitos indevidos de resíduos, cuja lixiviação é fonte de poluição do solo e do meio hídrico. [3]

A nível geral salientam-se duas medidas para controle da poluição industrial: a primeira é atuar no processo de licenciamento de novos estabelecimentos, na sua ampliação ou modificação, com especial atenção a avaliação do impacto ambiental, reforçando o uso de tecnologias mais limpas e medidas que permitam o tratamento dos efluentes líquidos, emissões gasosas e com seu efetivo controle; a segunda medida diz respeito ao reforço da capacidade fiscalizadora das entidades que fiscalizam a atividade industrial. Tais medidas, se aplicadas corretamente e no seu devido tempo, podem resultar em um melhor controle da poluição industrial, bem como proteger a sociedade de seus impactos.

“As autoridades governamentais têm um papel determinante no controle da poluição industrial”.[3]

Portanto, como medidas mais importantes para elucidar a questão da poluição industrial, pode-se citar: a definição de zonas mais adequadas para a instalação das atividades industriais potencialmente poluentes, tendo em atenção os recursos hídricos, a existência de áreas protegidas, a fauna e a flora; garantir que as descargas dos efluentes líquidos finais de cada estabelecimento industrial sejam individualizadas e que tenham condições de acesso que permita o controle efetivo e regular da sua qualidade, antes da sua descarga na rede de esgotos urbanos, nos cursos de água ou no mar; promover, no caso das indústrias já instaladas, contratos-programa com a participação de entidades, para a resolução dos problemas existentes e fiscalizar a ocupação dos estabelecimentos, sendo este último considerado como necessário e imprescindível para garantir a eficácia do processo. Em resumo, a finalidade é:

Criar estruturas que forneçam a informação adequada sobre situações de poluição e permitam fomentar a participação da população. Estas estruturas deverão também permitir detectar a poluição, devido a descargas de poluentes, que possa afetar o abastecimento das águas de consumo, dando conhecimento imediato às autoridades competentes dos Órgãos que fiscalizam a indústria em causa.[3]

O desenvolvimento industrial e urbano tem originado em todo o mundo um aumento crescente da emissão de poluentes atmosféricos.

O acréscimo das concentrações atmosféricas destas substâncias, a sua deposição no solo, nos vegetais e nos materiais é responsável por danos na saúde, redução da produção agrícola, danos nas florestas, degradação de construções e obras de arte e de uma forma geral origina desequilíbrios nos ecossistemas.[4]

No entanto, a poluição do ar, devido às características da circulação atmosférica e devido à permanência de alguns poluentes na atmosfera por largos períodos de tempo, apresenta um caráter de transpor fronteiras e é responsável por alterações ao nível do planeta, o que obriga à obtenção de esforços a nível internacional.

São, deste modo, exigidas ações para prevenir ou reduzir os efeitos da degradação da qualidade do ar o que já foi demonstrado ser compatível com o

desenvolvimento industrial e social. “A gestão da qualidade do ar envolve a definição de limites de concentração dos poluentes na atmosfera, a limitação de emissão dos mesmos, bem como a intervenção no processo de licenciamento”. [4] Estas considerações podem levar à criação de estruturas de controle da poluição em áreas especiais e apoios na implementação de tecnologias menos poluentes.

2.2 Compostos Orgânicos Voláteis (COVs)

Os COVs são uma classe de substância na qual o carbono orgânico é vinculado ao hidrogênio ou outros elementos. “Como uma regra os COVs podem ser definidos como um líquido orgânico cuja pressão de vapor são maiores do que 70 Pa (0,0007 atm.) e cujo ponto de ebulição está acima de 260 °C”. [1] Há duas classes principais de COVs: hidrocarbonetos e outros compostos, conforme está apresentada na tabela 1.

Tabela 1 – Classes de COVs, com exemplos de hidrocarbonetos e compostos. [1]

Hidrocarbonetos	Exemplos	Compostos	Exemplos
Parafinas	Propano, butano, octano	Álcools	Metanol, etanol
Olefinas	Etileno, butadieno	Aldeídos	Formaldeído
Acetilenos	Acetileno	Cetonas	Metil etilcetona
Aromáticos	Tolueno, benzopireno	Ácidos	Ácido fórmico
		Hidroperóxidos	Peroxiacilnitrito(PAN)
		Halides	Vinil cloreto, bromobenzeno
		Compostos S	Dimetil sulfeto
		Compostos N	Trimetil amina

“A maioria dos compostos orgânicos com menos do que doze átomos de carbono são COVs, e estes incluem a maioria dos Poluentes do Ar Perigosos (HAP)”. [1] Há um número de COVs (etileno, propano), entretanto, que não são HAPs. Especificamente falando, COVs não incluem materiais particulados. Certamente os

aerossóis são formados de gotículas condensadas de COVs e seus tratamentos podem envolver métodos similares.

A EPA define um COV como todo composto de carbono que participa nas reações fotoquímicas atmosféricas. Esta definição exclui o próprio carbono puro, carbonatos, compostos sólidos no qual o carbono é vinculado a um metal, CO e CO₂. A EPA desenvolveu uma lista avançada de substâncias (sujeita a revisões) que excluiu da definição de COVs por causa de sua baixa reatividade fotoquímica. Esta relação pode ser verificada na tabela 2, a seguir.

Tabela 2 – Substâncias excluídas da definição de COVs pela EPA [1]

Metano, etano	t-Butil acetato
Acetona	Metileno cloreto (diclorometano)
1.1.1-Tricloroetano (metil clorofórmio)	Triclorofluormetano (CFC-11)
Diclorodifluormetano (CFC-12)	Clorodifluormetano (CFC-22)
1.1.1-Tricloro-2.2.2-trifluoreto (CFC-113)	Trifluormetano (CFC-23)
1.2-Dicloro-1.1.2.2-tetrafluoreto (CFC-114)	Cloropentafluoreto (CFC-115)
1.1.1-Trifluor-2.2-dicloroetano (HCFC-123)	1.1.1.2-Tetrafluoreto (HFC-134a)
1.1-Dicloro-1-fluoreto (HCFC-141b)	1-Cloro-1.1difluoreto (HCFC-142b)
2-Cloro-1.1.1.2-tetrafluoreto (HCFC-124)	Pentafluoreto (HFC-125)
1.1.2.2-Tetrafluoreto (HFC-134)	1.1.1-Trifluoreto (HFC-143a)
1.1-Difluoreto (HFC-152a)	Metil siloxano volátil
Paraclorobenzotrifluoreto	

O controle de emissões de COVs é importante porque eles são um componente principal nas reações químicas e físicas atmosféricas que forma ozônio e outros oxidantes fotoquímicos.

A EPA relata que o total de emissões de COVs nos Estados Unidos aumentou de 1900 a 1970, sendo o pico no início dos anos de 1970, porém foi decrescendo regularmente até 1992, com um leve acréscimo em 1993 e 1994. A figura 1, a seguir, demonstra graficamente a variação de emissões de COVs ao longo do período definido acima. A provável causa do aumento das emissões durante o período de 1900 a 1970 foi devido ao desenvolvimento industrial naquele país.

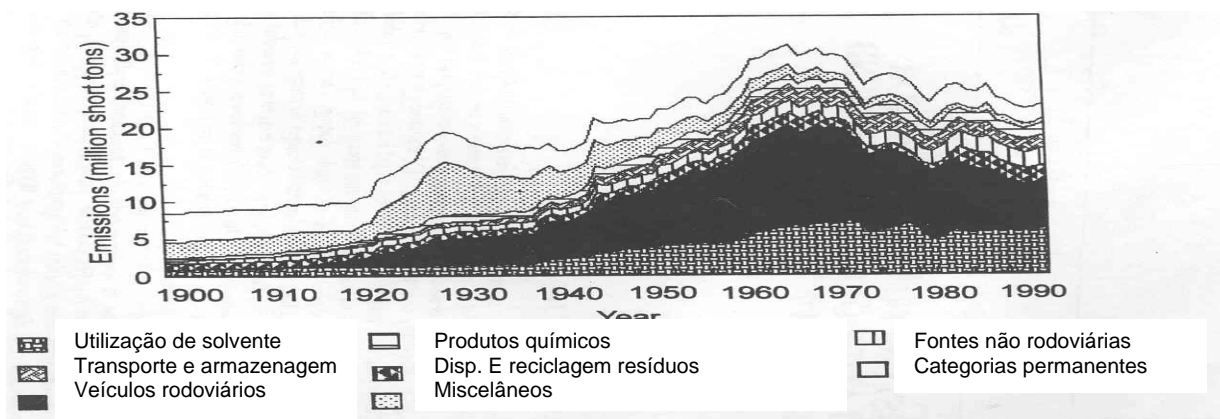


Figura 1 – Curvas de emissões de COVs no período de 1900 a 1970 – USA.[1]

Mudanças consideráveis ocorreram ao longo dos anos quanto aos tipos e quantidades de COV emitidos.

Por exemplo, em 1900, a emissão de todas as fontes de combustão representou 68% do total de emissões de COVs nos Estados Unidos, mas em 1994 esta contribuição foi de 4%. Este decréscimo ocorreu apesar do aumento da população e devido ao aumento de controle sobre a queima de combustíveis fósseis nas indústrias. Uma redução de emissão de COVs nos Estados Unidos é mantida desde 1994.

Emissões de COVs de origem nos transportes aumentaram em 159% de 1940 a 1970 como resultado de grande uso de automóveis e aeronaves. Após 1970, por iniciativa do Programa Federal de Veículos Motorizados (FMVCP) resultou em um drástico declínio nas emissões dos veículos, mesmo com o enorme acréscimo do tráfego de veículos motorizados. De 1970 a 1994, a emissão de veículos nas estradas reduziu aproximadamente 51% como um resultado de inspeção e manutenção, programas de reformulação de combustíveis e outros programas de controle. A geração de COVs ocorre nos grandes centros urbanos e industriais.[1]

Como mencionado anteriormente, a liberação de COVs de fontes industriais é universal. Estas liberações variam de indústria para indústria e não limita apenas em elementos como ventos, mas também de diversas atividades relacionadas com a produção, armazenamento e manuseio. Incluídos nesta categoria estão as liberações decorrentes dos veículos. Por causa do número e tipos de fontes que são espalhadas geograficamente, o controle de emissões apresenta consideráveis reguladores e desafios tecnológicos.

O problema de liberação de COVs é grande. Apesar do sucesso no controle em determinadas áreas, a quantidade de COVs emitido é ainda substancial. Em 1992, a liberação estimada de COVs foi de 10,3 bilhões de libras. A principal fonte era a indústria (44%) e transporte (35%).

O tratamento de resíduos e instalações para disposição nos Estados Unidos sozinho acumulou 0,91 bilhão de libras de COVs por ano. Estas instalações

emitem COVs de tanques de armazenamento e aterros de lixo. Os tipos e quantidades de emissões dependem de sua origem e tem sido o motivo de investigações. Emissões de fontes estacionárias como utilidades elétricas, fornos, incineradores e fontes móveis, têm sido discutidas na literatura.[1]

Os efeitos de HAPs e COVs têm sido extensivamente estudados e documentados, embora alguns dos resultados permaneçam controversos. A poluição do ar causa danos para todo o ambiente. Isto inclui efeitos adversos na saúde humana e animal, prejuízo em colheitas, vegetação e florestas, como também danos em materiais físicos.

O nível de poluição atmosférica poderá ser medida pela quantidade de substâncias poluentes que se encontram no ar, e em virtude da grande variedade dessas substâncias, os poluentes podem ser classificados em:

poluentes primários, aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão, a exemplo do SO₂, NOx e CO, e em poluentes secundários, aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes primários e componentes naturais da atmosfera, a exemplo do ozônio e Nox.[38]

“A interação entre as fontes de poluição e a atmosfera é o que poderá definir o nível de qualidade do ar e por sua vez que determina o surgimento de efeitos adversos da poluição do ar sobre os receptores, que podem ser o homem, os animais, as plantas e os materiais”.[38]

Agentes químicos têm efeitos diferentes na vida animal. Dependendo da dose e rota de exposição, eles podem afetar órgãos específicos ou o corpo inteiro.

A poluição do ar age mais diretamente na pele, membranas de mucosas exposta, nos olhos, nariz e nos pulmões. A partir desses órgãos, os efeitos podem ser concentrados em outros órgãos ou sistemas. Agentes hepatotóxicos (tetracloreto de carbono) afetam o fígado, agentes nefrotóxicos (anilina, fenol) afetam o sistema nervoso, e agentes anestéticos (acetileno, olefinas, éteres, álcools) afetam o cérebro. Os poluentes do ar diferem no tempo sobre no que eles agem. Poluentes padrões geralmente têm uma ação mais rápida do que os HAPs, agindo de minutos a meses, contra anos, embora os efeitos a longo prazo de exposição a chumbo, um poluente padrão, são bem conhecidos.[1]

Por causa dos efeitos deletérios de altas concentrações de substâncias químicas nos humanos, vários limites têm sido definidos para exposição máxima. Por exemplo, a Conferência Governamental Americana de Higienistas Industriais (ACGIH) tem sugerido o Limite de Tolerância (TLV), formalmente conhecido como Concentrações Máximas Admissíveis (MAC) para concentrações de ar permissíveis de uma

determinada substância química para a qual o indivíduo pode ser repetidamente exposto por oito horas diárias, cinco dias por semana. Alguns exemplos de substâncias químicas e seus limites de exposição máxima, em partes por milhão (ppm) e em mg.m^{-3} , podem ser verificados na tabela 3, abaixo.

Tabela 3 – COVs Típicos e seus limites de exposição máxima.[1]

Nome	Fórmula	TLV	
		ppm	Mg.m^{-3}
Benzeno	C_6H_6	10	30
Ciclohexano	C_6H_{12}	300	1050
Tolueno	C_7H_8	100	375
Estireno	C_8H_8	50	215
Acetona	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	750	1800
Tetracloroeto de carbono	CCl_4	5	32
Diclorometano	CH_2Cl_2	100	350
Tetracloroetileno	C_2Cl_4	50	340
p-Clorotolueno	$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$	50	260

A Administração em Segurança e Saúde Ocupacional (OSHA) e a Sociedade Americana de Engenheiros de Refrigeração e Ar Condicionado (ASHRAE) têm ambos definidos uma dezena de TLV como diretrizes para contaminantes de ar de interiores. “Na base de um estudo científico a Associação Americana de Higiene Industrial (AIHA) tem adotado uma diretriz de 5 mg.m^{-3} para Compostos Orgânicos Voláteis Total (TVOC)”. [1]

Poluentes no ar podem também causar danos difundidos na vida das plantas. Os efeitos de chuva ácida nas florestas têm sido bem publicados. Substâncias químicas fitotóxicas, como o peroxiacilnitrato tem devastado colheitas agrícolas em grandes áreas no entorno de centros metropolitanos. O ozônio tem maior efeito entre os poluentes comuns e tem sido documentado que tem decrescido os rendimentos (5-10%) de colheitas agrícolas nos Estados Unidos.

Como nos animais, os danos em plantas dependem de condições particulares. “Folhas são as estruturas mais afetadas porque elas representam grande área de superfície designada para troca de gás com a atmosfera”. [1] Danos podem

também, entretanto, ocorrer nas raízes, talos e organelas reprodutivas. Variedade de efeitos desde destruição da clorofila até morte de tecido.

Um dos mais sérios efeitos é uma debilitação da planta, resultando na suscetibilidade para outras doenças ou infestação de insetos.

Poluentes gasosos e particulados têm um efeito deletério significativo nos materiais. Particularmente afetam os metais, rochas, pinturas, tecidos, tinturas de tecidos, borracha, couro e papel. Os efeitos podem ser devido à abrasão física de um material particulado levado pelo vento e chuva para reações químicas e fotoquímicas resultando na adsorção de gases nas superfícies de sólidos. Reações químicas alteram a estrutura dos materiais, resultando em descoloração, corrosão ou erosão completa.[1]

Em resumo, COV é uma substância química ou uma mistura líquida de substâncias químicas capazes de dissolver outro material. Geralmente o termo COV se refere a um composto de natureza orgânica. “Apesar de suas composições químicas serem tão diversas, os compostos orgânicos têm um certo número de propriedades comuns: são compostos líquidos lipossolúveis, possuem grande volatilidade, são muito inflamáveis, e produzem importantes efeitos tóxicos”. [5]

Sua natureza química é tão variada, que para facilitar seu estudo e aplicação, são classificados em vários grupos de acordo com suas propriedades químicas. A maioria das indústrias emprega COVs em algum de seus processos de fabricação.

Fundamentalmente, são utilizados como veículos para aplicar determinados produtos, tais como pintura, vernizes, lacas, tintas, adesivos, etc., como também em processos de eliminação tais como desengraxantes, agentes de extração, etc. A indústria química emprega compostos orgânicos voláteis para realizar determinados processos e reações entre substâncias previamente dissolvidas ou suspensas no seu interior. Algumas vezes são usados como reativos de partida ou como compostos intermediários de sínteses químicas.

Devido à sua volatilidade, ao respirar seus vapores, os COVs penetram através das vias respiratórias e podem chegar até aos tecidos e órgãos mais receptivos.

Se ocorrerem derrames ou respingos, os COVs podem entrar em contato com as mãos do trabalhador ou impregnar suas roupas e, assim, penetrar através da pele.

Com a manipulação dos compostos orgânicos, o material de trabalho, a roupa, etc., sofrem gradativa contaminação. “Se o trabalhador fuma ou come no local

de trabalho, pode acontecer uma intoxicação por ingestão. Esta ocorrência é menos freqüente na atividade laboral”.[5]

A maioria dos COVs é inflamável. Outros não queimam facilmente, porém se decompõem em altas temperaturas e produzem produtos de decomposição altamente tóxicos, tais como os hidrocarbonetos halogenados que dão lugar ao forsgênio, ao ácido fluorídrico, etc. Também existe o risco de explosão. Cada composto orgânico tem um intervalo de concentrações no qual é possível ocorrer a explosão. Controlando-se as concentrações, controla-se também este risco.[5]

Uma das maneiras de diminuição dos riscos é forçando a ventilação nos locais de trabalho, para evitar concentrações perigosas, e eliminando a possibilidade de faíscas, chamas e temperaturas elevadas. Portanto, é necessário um cuidado especial quando se abrem recipientes com produtos inflamáveis.

2.3 Processos de Incineração

A incineração é um processo ainda largamente utilizado nas indústrias, com a finalidade de abater as emissões gasosas ou os efluentes líquidos gerados a partir dos processos industriais. Apesar de ser muito utilizado é considerado como um método clássico de remediação e que necessita de efetivos controles para o sucesso da operação.

A incineração térmica depende primariamente da combustão dos componentes gasosos (ou líquido), do tempo de residência, da quantidade da mistura e da temperatura de combustão. Os custos associados com o processo de incineração são tipicamente maiores do que os associados com os processos de recuperação de COVs, como adsorção de carbono ou condensação devido ao custo do gás natural e aumento do custo do composto orgânico. Além disso, os incineradores podem ser percebidos como um “paliativo” aproximado para controle de COV porque trata o maior problema de emissões de COV, mas gera outros problemas como geração de NO_x e CO_2 . [1]

Outra variação do método é a incineração catalítica ou combustão que se refere à queima de efluentes combustíveis com auxílio de um catalisador.

O catalisador oferece uma oportunidade de reação diferente com uma energia de ativação menor do que a combustão da fase gás e permite a oxidação a uma temperatura mais baixa. As vantagens da combustão catalítica são exigência de menor energia e produção menor de NO_x . [1]

Precauções devem ser verificadas em unidades catalíticas, entretanto, para evitar a introdução de material particulado ou fumos metálicos, os quais podem causar danos ao catalisador. “O catalisador é normalmente um metal nobre como a platina ou o paládio disperso num suporte óxido inerte. Para evitar problemas de queda de pressão, o suporte é normalmente depositado na superfície de um carregador de monólito”.[1]

Devido o método de incineração ser uma componente do processo industrial em estudo, entendeu-se como importante a realização de um levantamento histórico sobre o referido assunto.

2.3.1 Estágio Atual da Incineração no Brasil

É importante inicialmente caracterizar o que se entende por incineração, para então discutir o tema proposto. Seguindo e ampliando a conceituação, pode se dizer que: "Incineração é um processo de redução do peso, volume e das características de periculosidade dos resíduos, com a conseqüente eliminação da matéria orgânica e características de patogenicidade, através da combustão controlada".[6] Atualmente é possível expandir ainda mais esta conceituação, afirmando que a incineração é também um “processo de reciclagem da energia liberada na queima dos materiais, visando a produção de energia elétrica e de vapor, que pode ser imediatamente convertido em frio (cogeração)”.[6]

O primeiro incinerador municipal no Brasil foi instalado em 1896 em Manaus para processar 60 t/dia de lixo doméstico, tendo sido desativado somente em 1958 por problemas de manutenção, de acordo com Lima, 1991. Um equipamento similar foi instalado em Belém e desativado em 1978 pelos mesmos motivos. Em 1913 foi instalados em São Paulo, no Araçá, um incinerador com a capacidade de 40 t/dia (Calderoni, 1999), tendo sido desativado em 1948 e demolido em 1953. Em 49 foi instalado em Pinheiros, SP, um incinerador para 200 t/dia, que foi desativado em 1990. Dois outros foram também instalados em São Paulo, ambos com capacidade de 300 t/dia. Em 1959 foi instalado o incinerador de Ponte Pequena e em 1968 o do Vergueiro (PMS/Secretaria do Verde, 1993). Estes equipamentos se encontram paralisados, no momento. Todos estas instalações contaram com tecnologias de gerações hoje ultrapassadas, conforme abordado mais adiante, não tendo a capacidade de atender as exigências das leis ambientais atuais. Em 1994 foi lançado um mega-projeto, também em São Paulo, para a construção de dois novos incineradores de grande capacidade, cada um com 2.500 t/dia, (Demajorovic, 1994). Existem também mobilizações da opinião pública através de entidades ambientalistas, que, desconhecendo as

tecnologias atuais e as garantias de não poluição do meio ambiente, fazem forte pressão contrária.[6]

Faz parte também da história da incineração, a proliferação de incineradores residenciais prediais, ocorrida no Rio de Janeiro, a partir de 1950, com o surgimento da construção de prédios de vários andares. Estes incineradores foram banidos em 1969/70 porque eram, em realidade, verdadeiras "caixas de queimar sem controle".[6] A partir de 1970 foi iniciada a fase de implantação de incineradores especificamente desenvolvidos para o tratamento de resíduos especiais, como: aeroportuários, hospitalares, industriais e outros perigosos. Nesta fase, entre outros, foram instalados os incineradores das indústrias químicas Ciba, Basf, Hoescht (atual Clariant), Bayer, Cetrel, Cinal e da Kompak nos aeroportos internacionais de Guarulhos e do Rio de Janeiro, no Banco Central, e em várias Prefeituras, como a de Brasília e Fortaleza, que teve os testes de emissão de gases aprovados segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). "Em geral os incineradores têm capacidade de processar entre 300 kg/hora a 1,8 t/hora" [6]. Dados levantados pela Cetesb afirmam que o Brasil gera cerca de 2,7 milhões de toneladas de resíduos perigosos, entretanto, muitos técnicos afirmam que o "valor real deve ser várias vezes superior a este, considerando-se as dificuldades em se realizar levantamentos precisos da geração destes resíduos, e mais ainda complexo é o conhecimento dos resíduos estocados, considerados passivos ambientais".[6]

A incineração no Brasil ainda se caracteriza pela existência de grande quantidade de incineradores de porte muito pequeno, instalados em hospitais, casas de saúde, etc. espalhados pelo Brasil. São equipamentos muito simples, com capacidades inferiores a 100 kg/hora. A grande maioria destes, com honrosas exceções, está hoje desativada ou incinerando de forma precária, em geral com emissões bastante elevadas. A razão principal para tanto é que estes equipamentos são geralmente mal operados, e mantidos de forma inadequada.[6]

O Brasil inicia no que diz respeito à reciclagem/recuperação de energia. Não há efetivamente hoje no Brasil projetos representativos neste aspecto, enquanto, a nível mundial, a tendência é a de aproveitar os resíduos urbanos para a geração de energia.

Por fim, não poderíamos deixar de lembrar que um processo de incineração não pode existir sem estar interconectado a um sistema tecnologicamente avançado de depuração de gases e de tratamento e recirculação dos líquidos de processo. Os gases efluentes de um incinerador carregam grandes

quantidades de substâncias em concentrações muito acima dos limites das emissões legalmente permitidas e necessitam de tratamento físico/químico para remover e neutralizar poluentes provenientes do processo térmico.[6]

Apesar dos problemas apresentados, atualmente já existem no Brasil empresas, dentre elas a Grande Moravia e a Kompac, com sólido “know-how”, capacitadas para projetar e instalar sistemas de 4ª geração, de forma a garantir que as emissões para a atmosfera ou corpo líquido sejam feitas bem abaixo dos níveis de exigência das leis ambientais brasileiras (ABNT, CETESB e FEEMA) ou internacionais, mesmo as mais rigorosas. Hoje já existem disponíveis filtros catalisadores, desenhados para a retenção de dioxinas e furanos, e que serão utilizados em breve no Brasil.

“A incineração e os demais processos de destruição térmica, incluindo o do plasma térmico, constituem hoje um conjunto de processos que têm importância relevante no Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos – GIRS” [6], em decorrência de suas características de redução de peso, volume e da periculosidade dos resíduos, e conseqüentemente a agressão ao meio ambiente, além de propiciar a reciclagem final da energia.

A incineração é um processo complementar ao aterramento e aos programas de reciclagem, conhecidos como 3 R's (Reduzir na fonte, Reutilizar e Reciclar) na medida em que estes sejam economicamente viáveis localmente. A incineração pode ser ambientalmente correta e aliada na proteção do meio ambiente, desde que estas plantas sejam operadas por equipes qualificadas e treinadas, e sejam monitoradas/acompanhadas pela comunidade e pelos agentes ambientais, públicos e privados.

A partir do comentário acima, é que se pode verificar o quão custoso pode sair a instalação e a manutenção de um sistema de incineração.

2.3.2 Nordeste Incinera com Fornos da Cetrel e Cinal

Os incineradores no Nordeste, Bahia (Cetrel) e Alagoas (Cinal), por coincidência devem seguir uma trajetória semelhante. Quando começaram a se envolver com incineração, primeiro optaram pela carga líquida, visando, sobretudo os

organoclorados. Caso a Cinal venha a instalar a prometida unidade de sólidos, seguirá o mesmo rumo da Central de Tratamento de Efluentes (Cetrel), que, para incinerar os resíduos do pólo de Camaçari, na Bahia, inaugurou seu incinerador de líquidos em 1991 e o de sólidos apenas em 1998.

O incinerador de líquidos da central baiana, com capacidade de 10 mil t/ano (720 kg/h), foi instalado em função dos resíduos da Triken e da Griffin, usuárias de 90% da capacidade operacional do equipamento. Ambas fornecem resíduos organoclorados: a Trikem, por tubulação direta, envia restos da fabricação de MVC; e a Griffin, por caminhões isotanques, resíduos dos agroquímicos lá produzidos, contendo cloro anilinas.

Embora muito se comente sobre as dioxinas e furanos, porém, em incineradores esse não chega a ser um problema grave. Isso porque todos esses fornos operam com um equipamento chamado “Quencher”, capaz de reduzir em menos de 1 segundo a temperatura de 1.200°C, dos gases finais da incineração, para 80°C. A medida evita originar compostos cancerígenos, normalmente produzidos em temperatura na faixa dos 700°C. Outra hipótese de formação das dioxinas e furanos é pelo resfriamento lento, impossível de ocorrer em razão da rapidez do “Quencher”, que opera com grande quantidade de água. Estes e outros resíduos líquidos (o ascarel, por exemplo) são estocados em tanques pressurizados e inertizados com nitrogênio, nas condições de temperatura e pressão que satisfazem os bicos irrigantes (injetores) do forno e a segurança da estocagem. São então bombeados até o topo do forno, de onde são conduzidos, com vapor ou ar, para um ou mais injetores. São cinco para resíduos líquidos e um para gases, esclarece a Cetrel. Tal diversidade permite ao incinerador operar, simultaneamente, com cinco resíduos diferentes e controles independentes da vazão.[7]

O responsável pelas unidades de incineração da Cetrel, ressalta o rigoroso monitoramento on-line feito durante a alimentação, em função da quantidade de oxigênio e dos níveis de pressão e temperatura. “O controle da pressão é indispensável para manter o sistema operando abaixo da pressão atmosférica”[7], esclarece. Nessa condição, lembra, não há possibilidade de ocorrência de vazamentos capazes de projetar vapores organoclorados na atmosfera.

2.3.3 Proibir a Incineração: Livre de Substâncias Tóxicas

Queimar já foi considerado o método mais eficiente de acabar com os resíduos, seja ele de origem doméstica ou industrial. Entretanto, com o avanço da

industrialização, a natureza dos resíduos mudou drasticamente. A produção em massa de produtos químicos e plásticos torna, hoje em dia, a eliminação dos resíduos através da queima por incineração, um processo complexo, de custo elevado e altamente poluidor. Baseando-se na crença de que a queima faz o resíduo desaparecer, a incineração emergiu como um método amplamente usado para destruir o resíduo tóxico gerado por indústrias. Porém, longe de fazer desaparecer, hoje em dia, a incineração gera ainda mais resíduo tóxico, tornando-se uma ameaça significativa para a saúde pública e o ambiente.

A incineração é proposta como uma alternativa tanto para aterros sanitários de lixo doméstico como para os aterros industriais para resíduos inertes ou tóxicos. Todos os tipos de aterro possuem tempo de vida limitado e custos de manutenção. No caso de aterros especiais para resíduos tóxicos os custos são ainda mais elevados devido aos riscos de contaminação que o aterro industrial tem que evitar.

Contudo, a incineração de resíduos gera emissões gasosas e cinzas contaminadas com metais pesados, produtos químicos de combustão incompleta e compostos químicos inteiramente novos, formados durante o processo de queima. Além da contaminação do ar, as cinzas são geralmente lançadas para aterros, com níveis diferentes de segurança, ou simplesmente lançadas sem o menor cuidado no ambiente. Portanto, com a incineração, a indústria encontrou uma maneira de diminuir o volume de resíduos e dispersá-lo para o ambiente através de emissões para o ar, água e a disposição no solo das cinzas contaminadas. Assim, a incineração apresenta-se como é: um modo conveniente e livre de responsabilidade pelo qual a indústria mascara o atual problema dos resíduos e o transfere para as gerações futuras.[8]

Como alguns dos impactos da incineração poderemos citar os produtos de combustão incompleta e a formação de novos poluentes como as dioxinas e os furanos. “Nenhum processo de incineração opera com 100% de eficácia”. Substâncias químicas presentes no resíduo industrial ou doméstico podem não ser totalmente queimado e acabam sendo liberados na forma de gases”. [8] Estes produtos também escapam para o ar como emissões fugitivas durante o armazenamento, manipulação e transporte dos resíduos industriais ou das cinzas. Ao invés dos incineradores destruírem o resíduo, eles também geram materiais tóxicos na forma de cinzas e nos efluentes de equipamentos de lavagem de gases e/ou processos de refrigeração. As cinzas de incineradores carregam muito dos mesmos poluentes que são emitidos nos gases de chaminé. “Estudos identificaram 43 produtos químicos orgânicos semivoláteis diferentes

nas cinzas de incineradores, e pelo menos 106 produtos químicos orgânicos na água de lavagem de gases de incineradores de resíduo perigoso”.[8] As cinzas são normalmente dispostas em aterros, enquanto os efluentes são freqüentemente tratados antes de serem despejados em rios ou lagos.

Em se tratando de novos poluentes um dos aspectos mais traiçoeiros da incineração são os produtos químicos totalmente novos e altamente tóxicos que podem ser formados durante o processo de combustão.

Quando fragmentos químicos de resíduos parcialmente queimados se recombinaem no forno dos incineradores, chaminés de fumaça, e/ou dispositivo controladores de poluentes, centenas, mesmo milhares, de novas substâncias são criadas, muitas das quais são mais tóxicas do que as do resíduo original. Dos milhares de poluentes novos que podem ser formados, aproximadamente 100 deles foram totalmente identificados. Entre eles estão as dioxinas e os furanos (freqüentemente citados apenas como dioxinas), uma classe de compostos químicos amplamente conhecida como sendo os produtos químicos mais tóxicos já criados pelo homem.[8]

As dioxinas são geradas quando materiais contendo cloro são queimados. Elas não possuem uso comercial e são associadas com uma ampla gama de impactos à saúde, incluindo, desenvolvimento de alterações sexuais, problemas reprodutivos femininos e masculinos, supressão do sistema imunológico, diabetes, toxicidade orgânica e uma ampla gama de efeitos sobre os hormônios. Uma vez emitidas no meio ambiente, as dioxinas podem viajar longas distâncias no ar e nas correntes oceânicas, se tornando uma contaminação global. Em 1997, a Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (IARC) classificou as dioxinas mais tóxicas como sendo cancerígenas para os humanos.

As dioxinas são liberadas no meio ambiente através de gases de chaminés dos incineradores, cinzas de fundo, cinzas voadoras ou fuligens e nos efluentes de dispositivos controladores de poluição. Pesquisas sugerem que pessoas nos E.E.U.U. e em alguns países europeus agora carregam dioxinas e furanos no seu corpo em níveis muito altos que estão no ou perto do nível onde os efeitos na saúde comprovadamente ocorrem em humanos podendo ser letais.[8]

As liberações de dioxinas dos incineradores podem facilmente se acumular em animais ruminantes e peixes, através da cadeia alimentar. Podem ser citados como exemplos os seguintes casos:

Em 1989, 16 proprietários de fazendas de gado de leite, áreas que se encontravam na linha dos ventos da chaminé do Incinerador de Rotterdam, Holanda, foram proibidos de vender o leite dos seus rebanhos, o leite

apresentava níveis de dioxinas três vezes mais alto do que permitido na Holanda;

Em janeiro de 1998, três incineradores em Lille, França, foram fechados porque a produção de leite em terras localizadas na linha dos ventos das chaminés destes incineradores estavam contaminadas com níveis de dioxinas três vezes mais alto que os valores permitidos para comercialização;

Residentes de uma propriedade localizada na linha dos ventos da chaminé do incinerador modelo da cidade de Pontypool, ao sul do País de Gales, foram advertidos para não consumir pato ou ovos de galinha oriundos da sua propriedade.[8]

Países em desenvolvimento na América Latina recebem inúmeras propostas para construir plantas de incineração de resíduo. Enfrentando reduções drásticas nos mercados dos países desenvolvidos, já conscientes da contaminação gerada pelos incineradores, as companhias de incineração estão se voltando para a América Latina e Ásia, onde encontram um mercado desinformado e lucrativo para suas tecnologias poluentes e antiquadas. Hoje em dia, incineradores estão sendo vendidos numa grande variedade de maneiras, tais como incineradores de fundamento hidráulico, plantas de tratamento térmico ou como sistemas de geração de energia. “Mesmo em países como Holanda e Alemanha, onde as legislações ambientais sobre poluição são rígidas, os custos com remediação da poluição gerada pelos incineradores são monumentais”. [8] Muitos dos países industrializados, citados por vendedores de incineradores, como proponentes destas tecnologias, estão fechando seus incineradores a passos largos.

No fim de 1998, mais de 2000 incineradores de resíduo foram fechados permanentemente ou temporariamente no Japão, como resultado de limites mais severos impostos pelo governo japonês para as emissões de dioxinas cancerígenas. Os governos, responsáveis pelas regras de manejo de resíduos industriais, estão em uma crítica encruzilhada tecnológica: podem continuar a aprovar e promover a incineração ou podem encorajar o desenvolvimento e uso de métodos limpos de produção que eliminam processos, produtos e resíduos tóxicos.

O aumento das taxas de câncer, doenças respiratórias, anomalias reprodutivas e outros efeitos sobre a saúde têm sido notados entre pessoas que vivem perto de incineradores de resíduos, conforme pesquisas científicas, levantamentos comunitários e físicos locais. Câncer, má formação fetal, disfunções reprodutivas, danos neurológicos e outros efeitos sobre a saúde também ocorrem mesmo em casos de exposições a níveis baixos de metais pesados, organoclorados e outros poluentes liberados por incineradores.[8]

Dada a problemática gerada pela incineração, o Greenpeace acredita que medidas devem ser tomadas para interromper imediatamente a sua utilização. Ao invés de restringir as normas e padrões de controles de poluição ambiental, os governos nacionais devem implementar as seguintes políticas:

Uma moratória na construção de novos incineradores de resíduo perigoso ou na ampliação dos já existentes;
Um rápido programa para desativação de todos os incineradores existentes;
Desenvolvimento de programas de produção limpa para eliminar processos, produtos e resíduos tóxicos.[8]

A partir de uma análise dos textos acima, abordando a questão de processos de incineração, pode-se concluir que o referido processo é bastante antigo no Brasil e que ainda está longe de ser considerado um método a ser substituído por outros considerados mais adequados. As indústrias dos países da América Latina carecem de inovações tecnológicas, mesmo os que adquirem tecnologias de países desenvolvidos, estas são consideradas quase sempre como obsoletas. E dando ênfase ao último texto, é possível evidenciar que já se verifica uma preocupação sobre a continuidade do uso do referido método como sendo adequado para a remediação de emissões gasosas e efluentes líquidos gerados nos processos industriais. Evidência bastante reforçada pelo Greenpeace, quando esta Instituição se refere à necessidade de aplicar tecnologias limpas, em substituição de processos, produtos e resíduos tóxicos.

2.4 Gás Natural

Dando continuidade às questões relativas ao processo de incineração, o gás natural é importante na inserção deste trabalho, devido à sua utilização unicamente como combustível a ser queimado no incinerador. Por estar sendo considerado cada vez como um recurso de grande importância para a cadeia energética do país, a exemplo de seu uso para geração de energia elétrica e térmica alternativas e, inclusive, como combustível veicular, se verificou a necessidade de ser tratado neste trabalho como mais um ponto de relevância a ser repensado a maneira como vem sendo utilizado. Portanto, foi feito um levantamento sobre suas características e aplicações, no sentido de demonstrar a sua importância no contexto global.

Conceitualmente, o gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, que à temperatura ambiente e pressão atmosférica, permanece no estado gasoso. É um gás inodoro e incolor, não é tóxico e é mais leve que o ar. O gás natural é uma fonte de energia limpa, que pode ser usada nas indústrias, substituindo outros combustíveis

mais poluentes, como óleos combustíveis, lenha e carvão. Desta forma ele contribui para reduzir o desmatamento e diminuir o tráfego de caminhões que transportam óleos combustíveis para as indústrias. As reservas de gás natural são muito grandes e o combustível possui inúmeras aplicações em nosso dia-a-dia, melhorando a qualidade de vida das pessoas. Sua distribuição é feita através de uma rede de tubos e de maneira segura, pois não necessita de estocagem de combustível e por ser mais leve do que o ar se dispersa rapidamente na atmosfera em caso de vazamento. Usando o gás natural, você protege o meio ambiente e colabora para acabar com a poluição.

“É uma energia de origem fóssil, resultado da decomposição da matéria orgânica fóssil no interior da Terra, encontrado e acumulado em rochas porosas no subsolo, freqüentemente acompanhadas por petróleo, constituindo um reservatório”. [9]

Por estar no estado gasoso, o gás natural não precisa ser atomizado para queimar. Isso resulta numa combustão limpa, com reduzida emissão de poluentes e melhor rendimento térmico, o que possibilita redução de despesas com a manutenção e melhor qualidade de vida para a população. A composição do gás natural pode variar bastante, predominando o gás metano, principal componente, etano, propano, butano e outros gases em menores proporções. Apresenta baixos teores de dióxido de carbono, compostos de enxofre, água e contaminantes, como nitrogênio. A sua combustão é completa, liberando como produtos o dióxido de carbono e vapor de água, sendo os dois componentes não tóxicos, o que faz do gás natural uma energia ecológica e não poluente.

O gás natural caracteriza-se por sua eficiência, limpeza e versatilidade. É utilizado em indústrias, no comércio, em residências, em veículos. É altamente valorizado em consequência da progressiva conscientização mundial da relação entre energia e o meio ambiente. As especificações do gás para consumo são ditadas pela Portaria N° 41, de 15 de abril de 1998, emitida pela Agência Nacional do Petróleo, a qual agrupou o gás natural em 3 famílias, segundo a faixa de poder calorífico. O gás comercializado no Brasil enquadra-se predominantemente no grupo M (médio). [9]

O gás natural, depois de tratado e processado, é utilizado largamente em residências, no comércio, em indústrias e em veículos. Nos países de clima frio, seu uso residencial e comercial é predominantemente para aquecimento ambiental. Já no Brasil, esse uso é quase exclusivo em cocção de alimentos e aquecimento de água.

Na indústria, o gás natural é utilizado como combustível para fornecimento de calor, geração de eletricidade e de força motriz, como matéria-prima nos setores químico, petroquímico e de fertilizantes, e como redutor siderúrgico na fabricação de aço. Na área de transportes, é utilizado em ônibus e automóveis, substituindo o óleo diesel, a gasolina e o álcool.

Como vantagens do gás natural podem-se relacionar as seguintes:

- baixo impacto ambiental: o gás é um combustível ecológico. Sua queima produz uma combustão limpa, melhorando a qualidade do ar, pois substitui formas de energias poluidoras como carvão, lenha e óleo combustível. Contribui ainda para a redução do desmatamento;
- facilidade de transporte e manuseio: contribui para a redução do tráfego de caminhões que transportam outros tipos de combustíveis. Não requer estocagem, eliminando os riscos do armazenamento de combustíveis;
- vetor de atração de investimentos: a disponibilidade do gás atrai novas empresas, contribuindo para a geração de empregos na região;
- segurança: por ser mais leve do que o ar, o gás se dissipa rapidamente pela atmosfera em caso de vazamento. Esta é a grande diferença em relação ao gás de cozinha (GLP) que, por ser mais pesado que o ar, tende a se acumular junto a ponto de vazamento, facilitando a formação de mistura explosiva.

Por ser um combustível fóssil, formado a milhões de anos, trata-se de uma energia não renovável, portanto finita.

O gás natural apresenta riscos de asfixia, incêndio e explosão. Por outro lado, existem meios de controlar os riscos causados pelo uso do gás natural. Por ser mais leve que o ar, o gás natural tende a se acumular nas partes mais elevadas quando em ambientes fechados. Para evitar risco de explosão, deve-se evitar, nesses ambientes, equipamentos elétricos inadequados, superfícies superaquecidas ou qualquer outro tipo de fonte de ignição externa.

Em caso de fogo em locais com insuficiência de oxigênio, poderá ser gerado monóxido de carbono, altamente tóxico. A aproximação em áreas onde ocorrerem vazamentos só poderá ser feita com uso de aparelhos especiais de proteção respiratória cujo suprimento de ar seja compatível com o tempo esperado de intervenção, controlando-se permanentemente o nível de explosividade.[9]

Pelos motivos expostos, relacionados ao uso do gás natural e, principalmente, pela contribuição nobre para a sociedade moderna, deve ser levado em consideração que tipo de aplicação está sendo dada a esta energia não renovável e, portanto, finita, a fim de permitir que seja utilizada de maneira mais sustentável.

2.5 Tecnologias de Recuperação de COVs

Dentre os tipos de tecnologias que podem ser utilizadas em um processo de recuperação de COVs, poderemos citar as tecnologias convencionais e tecnologias emergentes.

O presente Projeto de Dissertação defende a hipótese de recuperação de COVs para posterior reuso no processo, passando pelo método de recuperação e posterior método de separação. Portanto, será dada ênfase aos métodos considerados convencionais e que possibilitam estas condições.

2.5.1 Redução na Fonte

Modificações de processo e equipamentos são usualmente alternativas mais preferidas para reduzir emissões na fonte. Modificações incluem a substituição de matéria prima reduzindo a entrada de COVs no processo, mudanças nas condições de operação para minimizar a formação ou a sua volatilização, e modificações de equipamentos para reduzir oportunidades do seu escape para o ambiente.[39]

“A minimização de resíduos começa a ser pensada no projeto da planta. Nesse momento, procuram-se maiores taxas de conversão das matérias-primas no produto final, assim como na especificação de subprodutos para poder transformá-los em produtos de maior valor, evitando a geração de subprodutos e resíduos”. [39]

Várias estratégias existem para controlar a liberação de COVs. A mais desejável é melhorar os processos para que as emissões sejam minimizadas em seu início. Esta é a idéia atrás de “produtor ambientalmente consciente”, “engenharia verde” e “iniciando pelo projeto”, iniciativas em várias indústrias. Estas iniciativas podem ser aplicadas de duas maneiras: melhorias ou redesenho de processos. “Melhorias incluem alterar unidades operacionais, tal como incluir produtos em reator, aumentando níveis de separação, ou simplesmente reduzindo as emissões fugitivas”. [1] Redesenho envolve mudanças mais fundamentais nos processos, tal como trocando de uma fase orgânica para uma fase aquosa, convertendo de estequiométrico para química

catalítica, ou indo de batelada para operação contínua. Em todos estes casos, o conceito é eliminar emissões na fonte e evitar o tratamento “fim de tubo”.

Uma tecnologia efetiva para minimização de resíduos que é extremamente utilizada é a catálise. O seu uso em uma grande variedade de aplicações ambientais tem sido revisto em diversos locais.

Por exemplo, a catálise pode ser utilizada para fabricar produtos ambientalmente mais seguros como o hidrofluorcarbono como substituto para o problemático clorofluorcarbono (CFC). Ele pode ser usado como uma alternativa para substâncias químicas perigosas e tóxicas como HCN (ácido cianídrico), HF (ácido fluorídrico), HCl (ácido clorídrico) e Forsgênio em uma variedade de processos. Ele pode ser utilizado para melhorar produção, reduzir produtos secundários e produzir moléculas únicas em uma variedade de aplicações químicas e energia.[1]

Há muitas situações nas quais é impraticável ou impossível evitar a produção de algum resíduo. “Isto pode ser devido às limitações inerentes na seletividade de reações ou na inevitável ineficiência nas separações. Ambos os fatores cinético e termodinâmico podem estar envolvidos nestes casos”.[1] Contaminantes no ar também são gerados pela natureza do próprio processo. Por exemplo, produção, pintura, limpeza, lavagem e operações diversas. Tais operações normalmente requerem ventilação para arrastar qualquer substância tóxica. O tratamento desta corrente de ar contendo baixas concentrações de contaminantes torna-se o objetivo. Novamente, nesta situação a catálise pode ser muito efetiva. “A catálise é usada para a eliminação de poluentes de fontes fixas como plantas industriais, fontes móveis, como veículos”.[1]

Apesar de Redução na Fonte ser o método melhor indicado para eliminação de COVs ou de qualquer outro sistema de geração de resíduos, não é propósito desta dissertação indicá-lo como solução do problema verificado no processo industrial que serve de base para este estudo, pelo motivo de o referido processo ser “segredo” industrial e de aplicação em todas as Unidades Industriais da Companhia, no Brasil e no exterior, por se tratar de uma tecnologia “patenteada” e de uso exclusivo.

2.5.2 Métodos de Controle de COVs - Tecnologias Convencionais

Um número de opções está disponível para a eliminação de COVs.

O uso destes métodos depende da natureza precisa dos COVs, o nível de concentração e as condições (temperatura, pressão, taxa de fluxo). Os métodos serão brevemente descritos e os escolhidos para serem utilizados como referência para o desenvolvimento desta dissertação serão descritos com maiores detalhes com particular ênfase em suas aplicações para os COVs específicos do processo industrial em estudo.

2.5.2.1 Condensação

Condensação é a liquefação de contaminantes condensado através de baixas temperaturas. Especificamente, os compostos são removidos da fase gasosa e resfriado a uma temperatura na qual sua pressão parcial (fugacidade) no fluxo de gás excede seu ponto de orvalho então eles se transformam em líquido. Condensadores convencionais são trocadores de calor tipo casco e tubos usados porque eles contêm uma grande quantidade de área superficial para transferir calor, mas são razoavelmente compactos. Parâmetros críticos que estabelecem os requisitos e eficiência do condensador incluem o coeficiente global de transferência de calor (uma função de aquecer e resfriar a composição do fluxo, características do fluxo, e o material de construção), a diferença de temperatura entre os fluxos e a pressão de operação.

Condensação é mais efetiva para compostos com alto ponto de ebulição. Se uma parte significativa do material orgânico é formada de compostos que solidificam na temperatura de operação do condensador, entretanto, um projeto de condensador padrão de casco e tubos não será efetivo, pois haverá implicação na área de transferência de calor devida o plugueamento do condensador. Nestes casos, um condensador de contato no qual os fluxos frio e quente entrem diretamente em contato entre si seria mais apropriado.[1]

O processo de Condensação não é normalmente considerado um processo satisfatório para controle de poluição do ar. Raramente vapores poluentes existem em pressões parciais próximas de seus pontos de saturação que possam ser condensadas por resfriamento ou acréscimo de pressão do gás de processo. Isto não quer dizer que

tais ocasiões nunca ocorrem, mas quando há probabilidade de ser um fluxo de gás intermediário em um grande processo o bastante para ser uma descarga atmosférica e/ou há razões econômicas para separar e reutilizar o vapor. “A questão é que não se trata de um controle de poluição, mas de um processo de engenharia”. [1]

Por causa dos condensadores serem raramente utilizados e quase sempre seguidos por um dispositivo de controle de poluição, uma quantidade de condensação será omitida. “Se os dados de performance do condensador não são disponíveis, usuários podem assumir que a máxima pressão parcial do condensador é igual à pressão de saturação baseada na temperatura fria do condensador”. [10] Esta é a melhor performance que um condensador pode alcançar. A seguir, na figura 2, é apresentado um fluxo de processo do método de condensação.

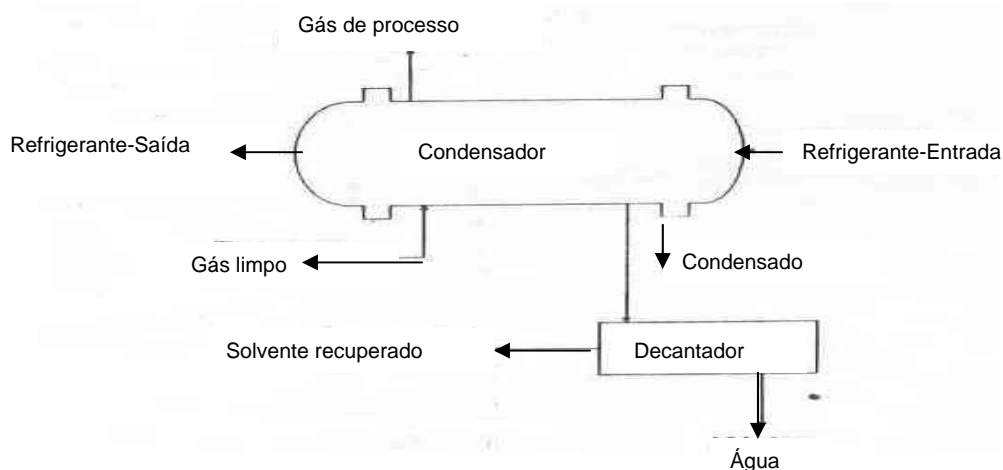


Figura 2 – Fluxo de Processo de Condensação Típica. [1]

Apesar do método de condensação não ser considerado satisfatório para o controle de poluição, devido suas características operacionais, foi verificado na literatura a existência de um sistema para esta finalidade. O Cryo-Condap é um sistema da Air Products para uma efetiva recuperação e redução criogênica de Compostos Orgânicos Voláteis (solventes). O sistema foi projetado para auxiliar as empresas a cumprir as mais rígidas legislações ambientais da Europa.

Legislações governamentais cada vez mais rigorosas na Europa forçaram muitas empresas a tornarem-se mais exigentes na medição e controle das emissões de solventes. “A consultoria e o serviço de engenharia Cryo-Condap da Air Products

combinam mais de 50 anos de know-how criogênico com capacitação mundial para fornecer soluções personalizadas, de modo a assegurar o cumprimento de padrões ambientais para emissões de solventes”.[20]

O sistema Cryo-Condap da Air Products possibilita que a recuperação de solventes não seja mais vista como um custo adicional, mas como uma oportunidade de otimizar a economia total da unidade industrial. O sistema é capaz de recuperar mais de 99% de quase todos os solventes, os quais podem ser reciclados para a reutilização ou revenda. O nitrogênio gasoso puro pode ser recuperado e reutilizado em outros processos na planta e é um sistema com nível zero de resíduos, dessa forma, não há problemas adicionais. Recuperando quase 100% das emissões de solventes, cumpre as mais rigorosas legislações ambientais atuais e futuras.[20]

2.5.2.2 Adsorção

Adsorção é um processo no qual as moléculas do poluente se separam da fase gás e se fixam à superfície do adsorvente sólido. As características físicas e químicas atuam como papéis principais. Adsorção é um método preferido de separação de poluente se:

- O poluente é valor se recuperado (fluidos de limpeza a seco);
- A concentração é muito pequena (odores);
- O poluente não pode ser oxidado (gases radioativos de reatores nuclear);
- O poluente é um veneno (proteção respiratória para pessoal do exército e de emergências);
- Ar em espaço confinado para ser purificado (submarino).

A adsorção é uma técnica comumente usada para remover poluentes em concentrações relativamente baixas de uma corrente de gás, retendo-os num sólido com grande área superficial, que poderá ser utilizado o carvão ativado ou um material cristalino com alta porosidade interna que retém o poluente por meio de forças intermoleculares.[39]

Adsorção é desaconselhada se o fluxo de gás do processo contém partículas ou outros materiais que entupirá o leito adsorvente ou cobrir as partículas de adsorventes individuais. A adsorção de um vapor inflamável em uma corrente de ar é inerentemente arriscado, devido à chance que o material adsorvedor e/ou adsorvente

pode se inflamar. Além disso, o processo de adsorção é exotérmico. Se o leito é grande, elevação substancial da temperatura pode ocorrer e medidas devem ser tomadas para resfriar o leito.

Na adsorção o poluente é chamado adsorvete ou simplesmente sorvete, e o sólido é chamado de adsorvente. Locais na superfície adsorvente onde as moléculas do poluente aderem são chamados de sítios ativos. Se um vínculo químico ocorre entre o adsorvente e o adsorvete o processo é chamado de quimisorção. Adsorventes são materiais muito porosos contendo minúsculos e incontáveis poros internos.

A capacidade de adsorventes é expressa por vários índices, como área de superfície ou distribuição do tamanho dos poros. A área de superfície é um termo relativo e se refere à área ocupada pelas moléculas adsorvendo na cobertura de uma camada nas superfícies dentro de adsorvente.[10]

O processo é tipicamente usado para remover contaminantes em concentrações razoavelmente baixa de um fluxo de gás. Os poluentes são adsorvidos para a superfície ou áreas intersticial de um material como carvão ativado ou uma peneira molecular por atração física ou química. Uma vez o carbono ou material adsorvente é saturado, isto é, não poder mais adsorver o poluente, o material é regenerado. “A regeneração é feita através da introdução no leito de carvão de uma corrente de vapor ou pela aplicação de vácuo ao sistema, para remoção dos poluentes adsorvidos. A utilização de vácuo é mais vantajosa, pois evita a instalação de um sistema geração de vapor e uma separação posterior de orgânicos da fase aquosa”. [38]

A adsorção apresenta algumas vantagens sobre outros processo de recuperação de COVs, como por exemplo a “capacidade de recuperar o poluente para reuso, principalmente quando se trata da recuperação de um solvente de alto custo, e por poder operar numa ampla faixa de concentração de poluente. A eficiência deste método pode exceder a 99%, nos caos bem projetados e bem operados”. [39] Entretanto, a adsorção tem uma desvantagem que é o “alto custo de manutenção do sistema e, além disso, não é um processo adequado para correntes de vapor que contenham grande variedade de constituintes, pois dificilmente se encontra um solvente líquido eficiente para muitas substâncias diferentes”. [38]

Por causa da separação requerida subsequente para reusar os COVs, “a adsorção com carbono não é bem aceita para fluxos que possuem um grande número

de COVs, nem trabalha efetivamente nos fluxos que possuem constituintes que são difíceis para separar”.[1] Naquelas circunstâncias, como também quando as espécies adsorvidas têm um grande peso molecular e é, portanto, difícil de ser adsorvido, ou em casos de pequenos fluxos, o carbono pode ser usado e depois disposto. “Isto cria um dilema similar ao da incineração, que trata um sintoma (emissão de COVs), mas causa outros problemas como a disposição de resíduos sólidos”.[1] Um diagrama ilustrativo de fluxo de processo de um sistema de adsorção é apresentado na figura 3 a seguir.

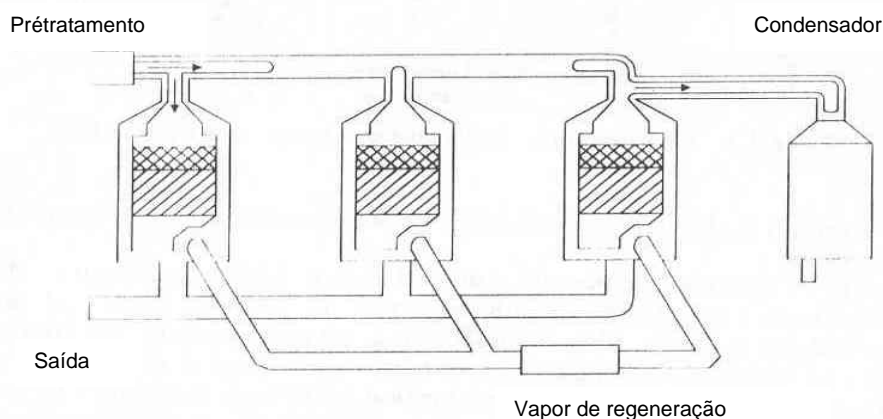


Figura 3 – Diagrama de Fluxo de Processo Típico de Sistema de Adsorção.[1]

Portanto, a adsorção é um método muito utilizado comercialmente e com bons resultados práticos. A partir de pesquisas realizadas, junto a fabricantes de THF, foi possível verificar que há um processo de recuperação do solvente sendo utilizado em escala comercial, utilizado pela Basf, conforme demonstrado na figura 4. Para recuperar vapores de THF, o processo de adsorção em carbono ativo é freqüentemente um método apropriado, geralmente seguido pelo método de destilação. “Tratando o carbono ativo carregado com vapor, é obtida uma mistura de tetrahydrofurano / água que é transportada para uma coluna de destilação. Depois de regenerado, o carvão ativo é reutilizado”.[13]

Vapores de tetrahydrofurano podem ser recuperados em unidades de adsorção de leito fixo, comercialmente disponível, e carregadas com adsorvente de carbono ativado. A mistura de vapor-ar é geralmente forçada através de um filtro para remover todas as partículas sólidas, e então ser esfriada e soprada por um leito de carbono ativado que adsorve o vapor de THF e permite que o ar passe. Unidades de adsorção comerciais típicas provêm dois adsorvedores conectados em paralelo para permitir recuperação contínua do solvente. Quando uma unidade torna-se saturada com o solvente, o fluxo de vapor é

trocado para o outro adsorvedor. O solvente é removido da unidade saturada passando vapor de baixa pressão através do leito de carbono em contracorrente. O vapor dissolve o solvente e o leva do adsorvente.[14]

“Por motivo de proteção ambiental e por razões de custo, o THF recuperado deve ser reutilizado”.[13]

A figura 4 apresenta um diagrama simplificado sobre a recuperação do THF pelo método da adsorção e mostrando que parte do processo, após ser recuperado, é enviado para um sistema de secagem e destilação.

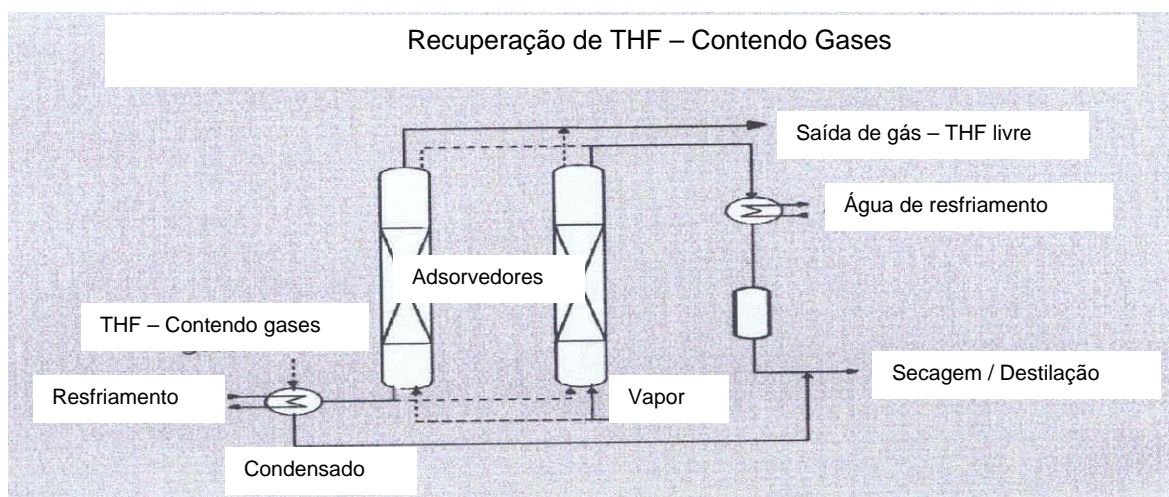


Figura 4 – Esquema de processo de adsorção (BASF Intermediates).[13]

A exemplo da experiência relatada acima, foi identificada na literatura uma outra utilização do método de adsorção em escala comercial, como pode ser verificada a seguir.

Detentora de 80% do mercado interno de blanquetas, a Day Brasil investiu 1 milhão de dólares em um sistema de recuperação de solventes, buscando melhorar a qualidade do meio ambiente e gerar uma economia à fábrica da Day Brasil.

“Todo o solvente utilizado na fabricação de blanquetas, que antes era solto na atmosfera, a partir de agosto/2000 será reutilizado, contribuindo com a qualidade ambiental do planeta”.[19] O sistema funciona por adsorção (fixação) do solvente por carvão ativo.

O ar misturado com solvente proveniente do processo de fabricação passará por filtros contendo carvão ativo, que remove o solvente, liberando ar puro para

atmosfera. Quando o carvão estiver saturado com solvente (perder a capacidade de purificação do ar), ele será lavado com vapor d'água, que removerá o resto do produto. “O solvente, depois de purificado, retornará ao processo de fabricação”. [19]

Segundo o gerente geral da fábrica, Roberto Nardinelli, “o principal objetivo deste sistema é fazer a recuperação do solvente utilizado no processo de fabricação de blanquetas e, desta forma, reduzir os custos de fabricação e melhorar a qualidade do meio ambiente, através da reutilização do solvente no processo”. [19]



Fazendo uma análise crítica a respeito dos casos práticos mencionados, é possível evidenciar que além do método de adsorção ser bastante conhecido pela sua praticidade e viabilidade, já se encontram no mercado outros tipos de tecnologias em uso nas instalações industriais, o que favorece bastante a sociedade, que vem cada vez mais exigindo que as indústrias apresentem um modelo de desenvolvimento sustentável, e que não é mais tolerável a contaminação ambiental em troca de um pressuposto progresso industrial.

2.5.2.3 Absorção

Absorção é um processo em que alguns poluentes na corrente de gás contaminada são dissolvidos seletivamente na corrente líquida de solvente através da transferência de massa constituindo-se na dissolução do poluente líquido. A absorção pode ser puramente física, na qual as substâncias dissolvem-se no líquido absorvente, ou química, quando ocorrem reações químicas entre o líquido absorvente e a substância absorvida. [39]

Um eliminador úmido é um nome genérico de um dispositivo de controle que usa o processo de absorção para separar o poluente de um fluxo de gás do processo. “Absorção é um processo físico (às vezes químico) no qual o poluente é eliminado da fase gás e fica dissolvido na fase líquida”. [10]

Absorção é um processo físico que consiste da dissolução de um poluente em um líquido. Em absorvedores, o fluxo de vapor é introduzido para uma câmara onde é misturado com o líquido. “A quantidade de poluente que permanece no fluxo de gás é governada pela Lei de Henry ($p_A = H \cdot x_A$), a qual estabelece a quantidade de um componente em equilíbrio nos fluxos de gás e de líquido para diluir a mistura”. [1] Com fluxos de gás e água em contra-corrente, a transferência de massa entre as fases de vapor e líquido é maximizada. Se o vapor e o líquido tiverem um adequado contato, os componentes gasosos que estão solúveis no líquido são absorvidos, onde eles podem reagir ou serem removidos por descarga de líquido. Alguma remoção adicional é realizada pelo resfriamento evaporativo que ocorre no absorvedor; alguns componentes condensam e são removidos quando o líquido é removido. “A absorção, entretanto, não é efetiva nos componentes que não são solúveis no meio líquido. Então, também, não é bem eficaz para vapor que possui uma grande variedade de componentes”. [1]

Há uma variação de absorção conhecida como absorvente úmido no qual o componente na fase gás sofre uma reação química com um componente na fase líquida. As reações podem ser de natureza ácido – base ou um tipo de oxidação. A reação do composto na fase líquida resulta em uma concentração menor do que deveria em caso contrário existir um equilíbrio. Assim, a força motriz para remoção do componente da fase gás é maior que na adsorção simples.

Uma desvantagem, porém, é que o agente absorvedor é consumido no processo, e conseqüentemente o método é mais caro que adsorção onde a fase líquida pode ser reutilizada. Também, em alguns casos, o processo gera um produto que deve ser separado e disposto. [1]

A figura 5 a seguir apresenta uma torre absorvedora típica utilizada para o método de Absorção.

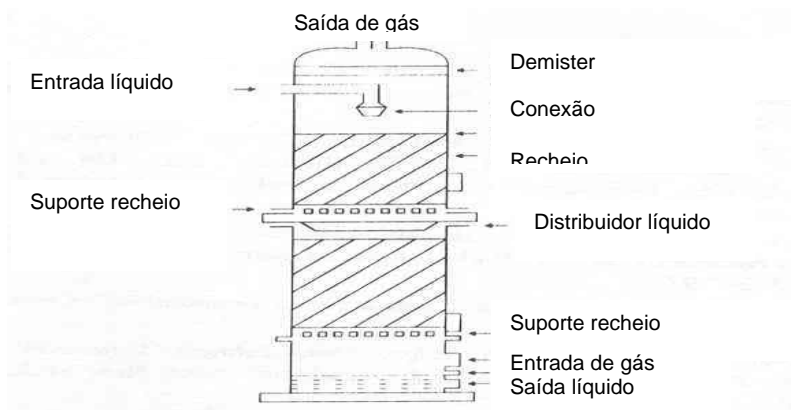


Figura 5 – Torre Absorvedora de Leito Contra-Corrente. [1]

2.5.2.4 “Flare”

“Flare” é uma outra técnica de combustão que envolve a queima direta de um efluente orgânico em uma tocha aberta. Ele é enviado ao cabeçote de um queimador, normalmente a adição de um fluido extra e, algumas vezes, vapor. “Não há câmara de combustão, logo a temperatura da chama e a própria mistura do combustível com o ar são aspectos críticos de projeto”. [1] O flare pode tolerar grandes variações na taxa de fluxo, logo é comumente empregado em situações provisórias como partida e parada de plantas industriais. É rotineiramente utilizado em refinarias como um método de disposição de COVs daquela indústria. A figura 6 abaixo dá um exemplo de diagrama de um “flare” típico.

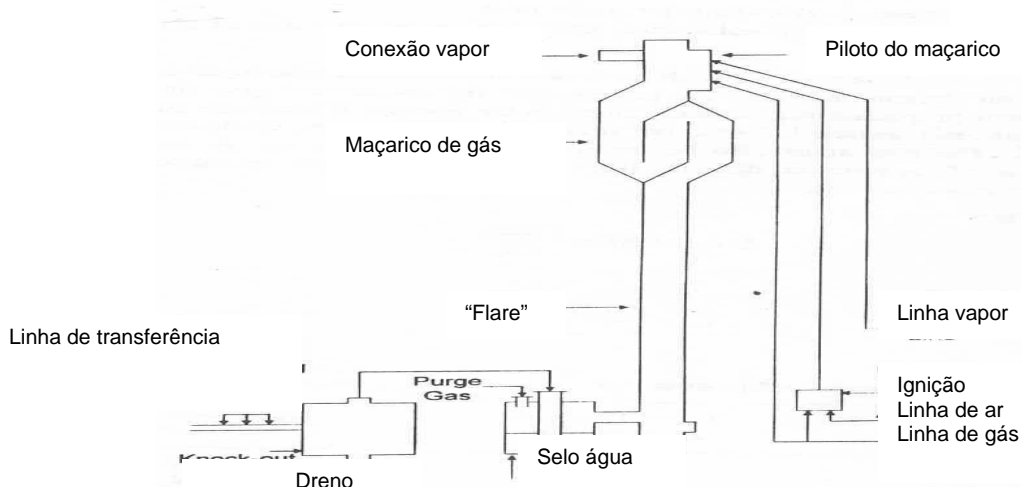


Figura 6 – Diagrama Típico de “Flare”. [1]

2.5.2.5 Tratamento Biológico

Tratamento biológico consiste em usar microorganismos para degradar biologicamente os contaminantes. “Purificação biológica é uma tecnologia relativamente nova no campo do controle de poluição do ar, embora a mesma concepção tem sido usada por muitos anos para tratar águas residuais”. [1] Microorganismos são desenvolvidos em um substrato (biofiltração) ou estão suspensos no licor do eliminador

(bioeliminador). O líquido eliminador ou substrato pode também servir como um adsorvente para os poluentes já que os micróbios têm um constante suprimento alimentar, até mesmo se o processo não estiver operando. Com menor variável de processo, os micróbios são contidos em compostos, turfa ou um solo similar, e o fluxo de ar passa através do leito para tratamento. Como em operações de água tratada, os microorganismos quebram a grande molécula orgânica em partes menores, menos molécula prejudicial, consumindo uma porção de energia das moléculas para sustentar a atividade microbial.

Embora esta tecnologia não seja ainda bem aceita nos Estados Unidos, há centenas de instalações operando em todo o mundo. Como a adsorção, a biopurificação é uma boa alternativa para fluxos que tenham relativamente baixas concentrações de constituintes orgânicos, e é mais efetiva para sistema contendo álcools, éteres, aldeídos e cetonas.[1]

Biofiltração oferece excelente remoção de COVs, até mesmo de fluxo de gás diluído com custos de operação e manutenção baixos. Cuidados devem ser verificados, entretanto, para remoção de particulados, assegurar que existe mistura adequada, evitar canalização de gás e manter uma temperatura razoavelmente constante. “Semelhante ao sistema de tratamento de águas residuais, os micróbios são susceptíveis a mudanças significantes na natureza ou concentração de poluentes e podem ser destruídos por mudanças súbitas”. [1] Portanto, processos altamente variáveis, ou sistema de grupo, nos quais os produtos variam diariamente ou semanalmente não são bem aceitos para a biofiltração. Além disso, projeto de um sistema de biofiltração geralmente requer uma unidade piloto para determinar a tratabilidade do fluxo de gás e o tempo de residência requerida para uma remoção efetiva. Na figura 7, é apresentado um diagrama típico de um biofiltro.

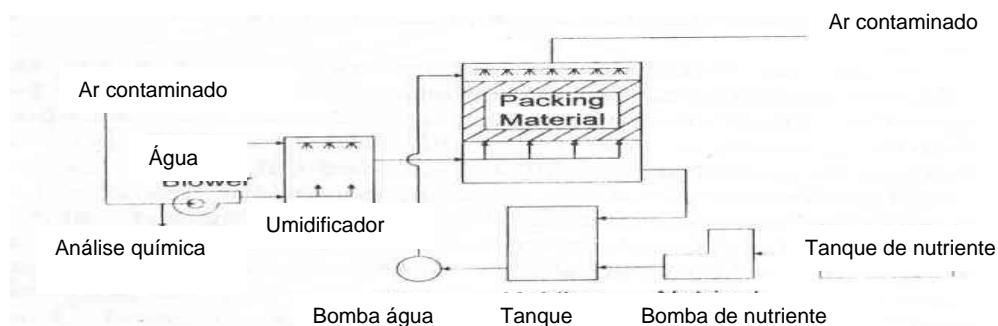


Figura 7 – Diagrama de Fluxo Típico de um Biofiltro.[1]

2.5.2.6 Modificação de Odor

Modificação de odor envolve a adição de um agente químico para uma substância odorífera para melhorar a natureza do cheiro emitido. A concepção é um par de gases em proporção que faça a mistura inodora ou próximo disso. “A ação de cancelar o odor é atribuída à inatividade temporária do olfato, compensação do odor ou combinação química”.[1] Exemplos de pares de compensação de odor são etil mercaptana e eucalipto, “skatole” e coumarin, “butyric acid” e “oil of juniper”.

Falsos odores também envolvem a incorporação de um aditivo para uma mistura global e que é agradável. Por exemplo, constituintes principais de odor de “sewage” são “índole” e “skatole”. Eles são também, entretanto, componentes do óleo de jasmim. Adicionando um odor que tem os atributos do jasmim, mas está faltando os componentes “índole” e “skatole”, a mistura global pode ser feita para ter um aroma floral agradável.[1]

Modificação de odor é comercialmente aplicada em plantas químicas, instalações de tratamento de resíduos, lagoas e refinarias. O modificador de odor pode ser adicionado diretamente no produto processado, como em operações de cozimento numa planta de alimentos, ou digestão em uma planta de sulfato, ou pode ser misturado com efluentes gasosos como uma etapa final na limpeza do gás.

2.5.2.7 Diluição

“Diluição para resíduos gasosos refere-se à sua disposição em uma quantidade excessiva de ar. O assunto tem sido revisto em diversos países”.[1] Os resíduos podem originar de emissões evaporativas e fugitivas, mas também comumente de chaminés industriais. A liberação para este tipo de fluxo é controlada nos Estados Unidos pela EPA através de Padrões Primários e Secundários Nacionais de Qualidade do Ar Ambiental (PSNAAQS).

Trabalhos consideráveis têm sido realizados nos projetos de chaminés. O fluxo de gás contaminado subindo de uma chaminé é conhecido como uma “pluma”, se contínuo, e uma “folhagem”, se intermitente. Um dado importante é a altura alcançada pela pluma, que é afetada por parâmetros como diâmetro da chaminé, velocidade de saída dos gases na chaminé, a diferença de temperatura entre a saída do gás e o ar ambiente, a velocidade do vento e a classe de estabilidade atmosférica.[1]

A liberação do fluxo de gás da chaminé é intimamente relacionada com as condições geográficas e meteorológicas. Isto inclui efeitos devido às montanhas, vales, vegetação, ilhas de calor urbano, brisas do oceano, fluxo de jato e células de circulação global. “Muitos esforços têm sido dispendidos na área de modelagem. O modelo de dispersão mais comum é o modelo de pluma gaussiana, a qual assume que a convecção horizontal é balanceada pela vertical e difusão turbulenta transversal”. [1] Um modelo mais sofisticado divide a região do ar em volume e resolve equações de continuidade de massa por técnicas numéricas. “Um fator importante nestes modelos é a vida atmosférica determinada por reações químicas e processos de remoção física”. [1]

2.5.3 Métodos de Controle de COVs - Tecnologias Emergentes

A necessidade de melhor eficiência de destruição e baixo custo de sistema de controle de poluição do ar direciona para o desenvolvimento de novos métodos de eliminação de COVs. “A tecnologia básica para alguns desses sistemas, tal como a filtração de membrana e o uso do ozônio para oxidação de COVs têm sido utilizados por muitos anos”. [1] Como os regulamentos tornaram-se mais estritos e com o aumento da consciência pública, entretanto, as tecnologias são reconsideradas e redesenhadas para focalizar os assuntos de controle de poluição do ar. Além disso, há novas tecnologias, tal como destruição por plasma, que foi recentemente descoberta como um método potencial para controle de poluentes do ar. “Embora muitos destes sistemas estejam disponíveis comercialmente, não há muitas informações disponíveis ainda sobre custos, manutenção e preocupações operacionais”. [1] Este item descreve diversas destas tecnologias inovadoras.

2.5.3.1 Separação por Membrana

Processos de separação por membrana são utilizados para remover compostos orgânicos de um fluxo de gás poluído estabelecendo um gradiente de pressão parcial por uma superfície semipermeável de vidro ou borracha que constitui a membrana. “A membrana é projetada para permitir qualquer molécula de ar ou molécula do poluente passar preferencialmente, resultando em um poluente mais concentrado em um dos lados da membrana”.[1]

Como em outras tecnologias, os constituintes do gás devem ser bem caracterizados antes de um sistema de membrana ser empregado para assegurar que a membrana seja quimicamente compatível com os potenciais constituintes do gás. As membranas são susceptíveis a obstruções, logo é aconselhável a remoção de qualquer particulado e compostos oleosos antes do sistema de membranas. A eficiência de um sistema de separação por membrana é registrada em valores maiores do que 90 a 99%, embora é importante anotar que maiores eficiências de remoção resultam em concentrações mais baixas do fluxo permeado.[1]

A separação por membrana é talvez a mais desenvolvida das tecnologias que se tem conhecimento atualmente. Há aproximadamente sessenta sistemas de filtração por membrana que têm sido instaladas para recuperação de COVs. “O sistema é baseado na tecnologia que primeiro foi verificada em 1950 por Weller e Steiner. A tecnologia tem sido utilizada por diversas décadas na indústria de processos químicos e plantas de tratamentos de água potável”.[1]

Sistemas de membranas são convenientes nos processos contínuos, podem ser utilizados com grande flutuação de fluxo ou concentração na conexão de entrada e normalmente o projeto é modular, o que simplifica a instalação e aumento da capacidade. “Normalmente tem custos competitivos se comparados com adsorção usando carbono ativado quando a concentração do COVs é superior a 1.000 ppm”.[1]

Eles também são aplicados em situações nas quais a adsorção de carbono não é apropriada, tal como nos compostos de baixo peso molecular ou compostos que polimeriza no carbono ativado.[1]

Os sistemas de membranas podem ser classificados de acordo com o tipo de membrana utilizada. Membranas de vidro (como a politeramida) são mais permeáveis para moléculas de ar do que para compostos orgânicos; membranas de borracha (como borracha natural) são mais permeáveis para compostos orgânicos. A quantidade de

material que deve atravessar a membrana, em combinação com a permeabilidade da membrana, determina a área de superfície requerida para a membrana. “Além disso, as membranas de borracha são geralmente utilizadas para separação de COVs porque a área de superfície requerida é significativamente menor do que a de membrana de vidro”.[1] Membranas de vidro, embora, possa prover maiores seletividades, resultando em um fluxo de saída mais puro.

“A tecnologia de membranas envolve o uso de membranas semipermeáveis para separar COVs em um fluxo de processo”.[1] A tecnologia tem sido utilizada em purificação de água e tem sido adaptada para uso em meio gasoso.

Basicamente, a separação é baseada na difusão preferencial de COVs por camadas finas de polímero revestidas em tubos perfurados. A força motriz é a diferença de pressão entre a parte interna e externa do tubo. O método é efetivo para recuperar COVs como hidrocarbonetos clorados, clorofluorcarbono e hidrofluorcarbono, que têm sido tradicionalmente difíceis de separar por causa de sua alta volatilidade.[1]

Um diagrama de fluxo de um sistema de separação por membrana é apresentado a seguir na figura 8, bem como uma configuração de um dos tipos de separador por membrana, na figura 9.

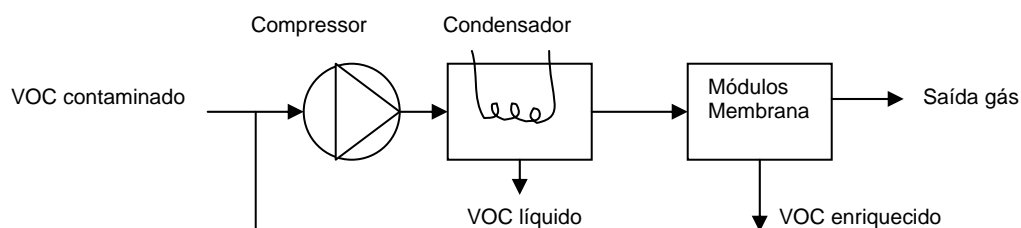


Figura 8 – Diagrama de Fluxo de um Sistema de Separação por Membrana.[1]

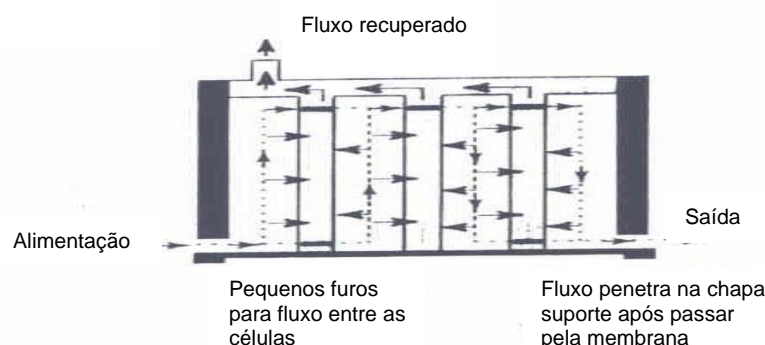


Figura 9 – Configuração de um Tipo de Separador por Membrana.[1]

É exemplificado a seguir algumas aplicações para remoção de COVs através de separação por membrana:

- recuperação de vapor de gasolina carregando e descarregando
- ventes de esterilizadores de hospital
- plantas farmacêuticas
- produção de polímeros
- purga de resfriadores industriais
- secagem de filme
- exausto de anel líquido de bomba de vácuo
- enchimento de tanque e tambor
- remoção de altos hidrocarbonetos de gás natural.

A tecnologia de separação por membrana é uma das técnicas emergentes que merecem maiores investigações para determinar sua conveniência para cada situação. Na separação por membrana o principal problema é o custo da membrana, a dificuldade de disposição do resíduo e a seletividade da mesma.[39]

E as vantagens e desvantagens da utilização do referido método, na tabela 4 abaixo.

Tabela 4 – Vantagens e desvantagens do método de separação por membrana.[1]

Vantagens	Desvantagens
Recuperação de COVs Sem formação de resíduos secundários Projeto compacto Alta eficiência é possível com projeto próprio Tecnologia é aplicada para concentrações variáveis de poluentes	Alto custo de energia

2.5.3.2 Processos de Oxidação

“Tratamento Ultravioleta é uma outra tecnologia emergente na qual a luz ultravioleta é utilizada para oxidar compostos orgânicos”.[1]

A reação de oxidação é promovida pelo efeito fotocatalítico da luz ultravioleta na presença de um catalisador para ativar o oxigênio para espécies altamente reativas, incluindo ozônio. Após a reação, o fluxo de ar é arrastado para executar oxidação adicional e secar, e os COVs remanescentes são

adsorvidos em carbono ativado. Tem relatos de que a técnica é 99% efetiva na destruição de compostos orgânicos. Os problemas são atividades em altas taxas de fluxos e baixa fotoeficiência do processo catalítico, o que resulta em altos custos.[1]

Oxidação ultravioleta (UV) usa o mesmo tipo de reações fotoquímicas que ocorrem na atmosfera para ajudar na oxidação de compostos orgânicos para formar água e dióxido de carbono. A Luz UV e oxidantes tais como ozônio, peróxido, radicais hidroxilas ou radicais oxigênio são utilizados para transformar os COVs em dióxido de carbono e água. O comprimento de onda da luz utilizado é determinado com base nos COVs a serem destruídos. Em um sistema, o fluxo de gás de entrada passa por um filtro para remoção de partículas e então segue para uma câmara onde a reação ocorre. Seguindo a câmara de reação principal, qualquer resíduo de COVs pode ser eliminado com água ou adsorvido em carbono ativado. O licor eliminado e carbono regenerado podem também incluir oxidantes para adicional aumento de eficiência de remoção.

Oxidação fotocatalítica (PCO) ou fotocatalisadores heterogêneos é um processo similar, porém ele inclui uma superfície de catalisador (normalmente dióxido de titânio, embora níquel e misturas de dióxido de titânio e platina têm sido bem utilizadas). “No PCO, a superfície de catalisador é um material semicondutor que se torna ativo em luz UV ou próxima a esta. A fonte de luz pode ser o sol ou lâmpada fluorescente”. [1] O processo funciona pela adsorção do composto poluente sobre a superfície do catalisador e então a decomposição do composto de maneira similar à oxidação catalítica. O ozônio, peróxido, radicais hidroxilas ou radical oxigênio podem também ser adicionados ou gerados dentro do processo.

O processo é aplicável para hidrocarbonetos alifáticos, éteres, cetonas, álcoois e aldeídos. É particularmente bem indicado para hidrocarbonetos clorados porque eles são mais reativos do que os compostos não clorados. Nas tecnologias convencionais, tal como incineração térmica, os compostos clorados são mais difíceis de serem destruídos, do que os compostos não clorados. Os aromáticos também podem ser tratados; a adição de ozônio ou peróxido de hidrogênio aumenta a taxa de reação de aromáticos substancialmente. Micróbios são também destruídos neste processo.[1]

Na figura 10 abaixo é apresentado o diagrama de um reator PCO, utilizado para realizar a oxidação fotocatalítica.

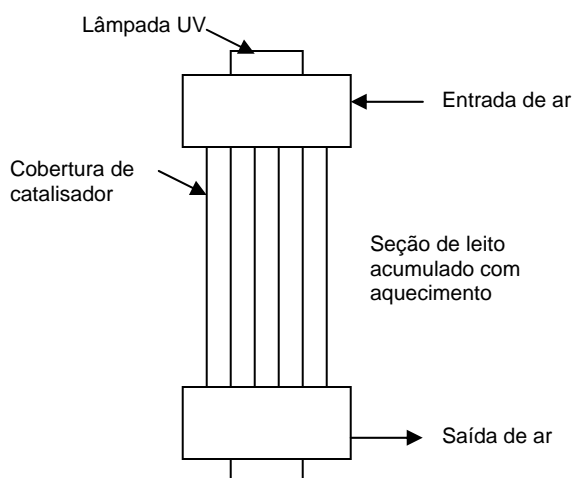


Figura 10 – Diagrama de um Reator PCO com Leito Acumulado.[1]

2.5.3.3 Oxidação Catalítica com Ozônio

Oxidação catalítica com ozônio é uma tecnologia que já está sendo comercializada em um grande número de aplicações domésticas como a desodorização de refrigeradores e “toilettes” e na purificação de ar ambiente.

Um fluxo de gás contaminado é misturado com ozônio e atravessado sobre um leito catalítico para proporcionar uma reação de combustão catalítica de baixa temperatura. O processo utiliza o poder oxidante do ozônio junto com a atividade e seletividade da oxidação dos catalisadores para converter COVs em CO_2 e água.[1]

O processo funciona em altas e baixas concentrações de COVs e em altas taxas de fluxo. “Por causa do uso do ozônio, o fluxo de ar não requer aquecimento considerável. Melhorias em equipamentos de geração têm diminuído o custo do ozônio substancialmente, e isto promete tornar uma tecnologia amplamente utilizada”. [1]

2.5.3.4 Destruição por Processo Corona

O processo de destruição por processo de corona também opera em temperatura ambiente.

Uma descarga elétrica de alta voltagem/baixa corrente é utilizada para produzir elétrons de alta energia que colidem com o COV e o decompõe em dióxido de carbono e água. Acredita-se que a tecnologia pode, eventualmente, ser aplicável em baixas concentrações de COVs; entretanto, informações disponíveis indicam que as exigências de energia são muito altas para ser competitiva com outras tecnologias.[1]

O sistema de leito acumulado que utiliza um leito de pólos dielétricos (BaTiO_3) com um eletrodo conectado na extremidade está sendo analisado. “Os pólos armazenam energia e descarrega fora de fase com o campo elétrico aplicado, produzindo elétrons para destruir o COVs”. [1] Alta eficiência de destruição é possível com os processos de descarga de coroas; entretanto, tem sido demonstrado que o ozônio é formado em concentrações substanciais (aproximadamente 500 ppm). Além disso, NO_x e produtos de combustão incompleta podem ser também formados. “Os benefícios potenciais de destruição por processo de corona são que ele não requer combustível auxiliar, opera em temperatura ambiente e é capaz de tratar compostos halogenados e não halogenados”. [1]

“O processo básico de destruição por processo de corona é descrito por T. Yamamoto em Controle de Destruição e Outras Tecnologias para COVs, relatado pela EPA, 1990”. [1]

2.5.3.5 Destruição por Plasma

Diversos tipos de destruição por plasma estão também sendo investigados para determinar se eles são aplicáveis para controle de compostos clorados e não clorados. “As tecnologias de plasma podem ser divididas em processos de altas e baixas temperaturas. Em processos de altas temperaturas, o fluxo de gás contaminado é misturado com o oxigênio ou vapor d’água e passa por um reator”. [1] Um plasma ou estado de gás ionizado em alta temperatura é mantido no reator por uma descarga elétrica (arco) ou por uma energia de radiofrequência.

O plasma é extremamente reativo, e o gás reage com a água ou o oxigênio para formar dióxido de carbono. Um sistema semelhante é utilizado no Japão para destruir clorofluorcarbono e hidrofluorcarbono. A eficiência de destruição tem sido mensurada acima de 99,99% usando 35 a 138 kW de eletricidade para uma vazão de gás de 36 a 150 Kg/h. [1]

“A técnica de plasma frio aquece apenas os elétrons no plasma por uma série de microarcos semelhantes a minúsculos parafusos iluminados. A temperatura dos elétrons é tipicamente 29.700 °C (54.000 °F). O restante do gás, entretanto, não é aquecido”. [1] As reações que ocorrem são similares às reações de radicais livres que ocorrem na oxidação térmica, porém os radicais livres são produzidos pelas colisões dos elétrons e moléculas do gás, não pela temperatura. “Eficiência na faixa de 90-99% tem sido demonstrada em laboratório. O ozônio, monóxido de carbono, óxido nitroso e ácido nítrico, entretanto, podem ser formados como subprodutos das reações”. [1]

2.5.4 Comparação de Tecnologias

“Todas as tecnologias de recuperação ou de separação de compostos orgânicos voláteis são aplicáveis, dependendo das características do processo operacional” [38], pois a seleção da tecnologia a ser empregada deve levar em consideração determinadas variáveis, como a eficiência requerida de controle, disponibilidade de recursos financeiros e materiais, custos de manutenção do sistema, concentrações de COVs, condições operacionais, dentre outras.

“Usualmente quando um controle de COVs é desejado ou requerido, uma solução fácil e imediata é incineração”. [1] Incineração é uma tecnologia de controle flexível, que permite mudanças em poluentes, concentrações, e fluxo. “Além disso, dispositivos de incineração térmica estão disponíveis atualmente com mais de 95% de recuperação de calor, que minimiza a quantidade de combustível suplementar requerida”. [1] Incineração catalítica é também capaz de obter alta eficiência com mínimo requerimento de gás natural, porém é mais suscetível ultrapassar os limites de particulados e fumos metálicos.

Uma outra técnica que é reconhecida como alta eficiência (maior do que 98% em alguns casos) é adsorção. “Adsorção tem vantagens adicionais, porque os poluentes podem ser recuperados para reuso”. [1] Nem todos COVs são satisfatórios para adsorção, e uma fonte de vapor ou aquecimento deve ser disponibilizada para

sistema regenerativo. Sistema não regenerativo resulta em resíduo adicional para disposição.

A absorção é um método de separação em que tem por objetivo retirar uma substância ou um componente de uma mistura gasosa. Neste método tem que se adicionar um líquido à mistura gasosa. Nos casos mais complicados de absorção é possível que vários componentes sejam absorvidos e que parte do absorvente se vaporize. A absorção envolve a adição de um componente ao sistema (isto é, absorvente líquido). “Em muitos casos, o soluto deve ser removido do absorvente. Esta remoção pode ser feita numa coluna de destilação, ou no equipamento de dessorção, ou mediante outro processo separativo”.[11] Pelo fato de ser um método com possibilidades de ser utilizado como proposta para este trabalho, mais a frente será um pouco mais detalhado.

O método de destilação utilizado como um método de separação, comumente é aplicado após o método de absorção, e também será considerado como uma proposta a ser aplicada.

Biofiltração também tem sido relatado por ser capaz de eficiência maior do que 90%, mas é suscetível para ocorrer súbitas mudanças na temperatura, concentração e umidade. “Condensação geralmente não é considerada por ser menos efetiva do que outras tecnologias, mas é capaz de 90% de eficiência quando refrigerantes são utilizados para resfriar o fluxo de gás”.[1]

Separação por membrana, tratamento ultravioleta e oxidação catalítica com ozônio são tecnologias emergentes que devem, mais adiante, serem investigadas para determinar sua conveniência para a situação, como tão bem avaliar a eficiência de unidades comerciais. “A oxidação catalítica por ozônio é considerada uma tecnologia versátil e efetiva para abatimento de poluentes em larga escala e tratamento de ar em baixas concentrações em ambientes fechados”.[1]. Na figura 11 é mostrada a relação entre as várias tecnologias empregadas em tratamento de COVs e a vazão mais apropriada para cada uma delas.

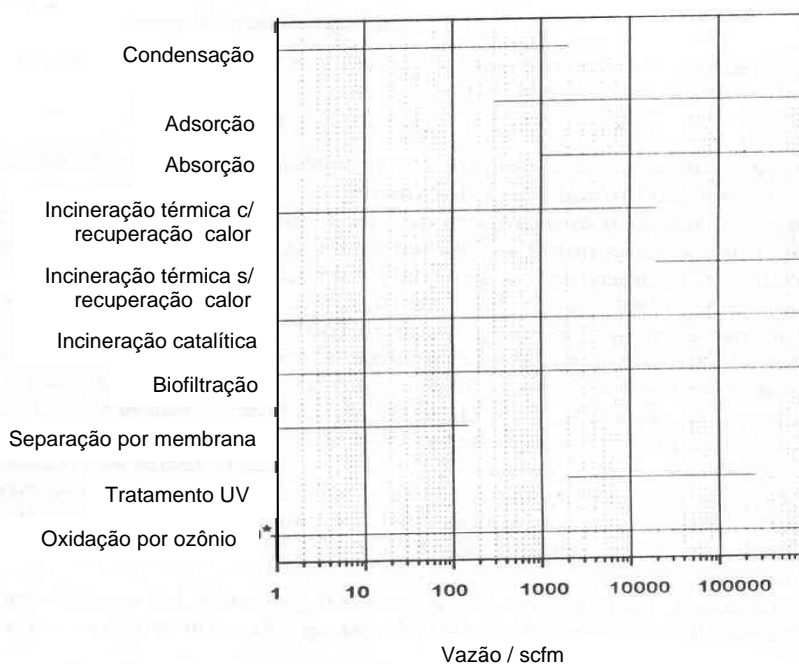


Figura 11 – Vazão para Várias Tecnologias de Tratamento de COVs.

É provável que qualquer uma destas tecnologias não será exatamente ajustada para um dado processo.

A escolha de uma estratégia de controle é quase sempre uma escolha menos ruim. Uma opção que pode ser benéfica em longo prazo é uma mudança no processo operacional para reduzir ou eliminar na fonte a emissão de compostos orgânicos. Mudanças operacionais podem ter altos custos iniciais em relação a despesas associadas com equipamentos de controle que freqüentemente são difíceis de manter. Custos racionais na operação podem freqüentemente pagar pelas mudanças em um período de tempo relativamente curto.[1]

Se novos equipamentos são necessários, o equipamento atualizado geralmente também tem melhores controles de processo para melhorar a qualidade e eficiência bem como reduzir emissões. “Quando combinado com o fato que menos homem-hora pode ser dedicado a obedecer licenças, regulamentos e leis, mudanças de processo são freqüentemente a melhor solução”.[1] Entretanto elas inicialmente podem ser difíceis, mas as recompensas fazem com que as mudanças operacionais sejam consideradas como uma estratégia de controle. A seguir na figura 12 pode se verificar uma comparação entre a concentração do poluente e o método a ser aplicado.

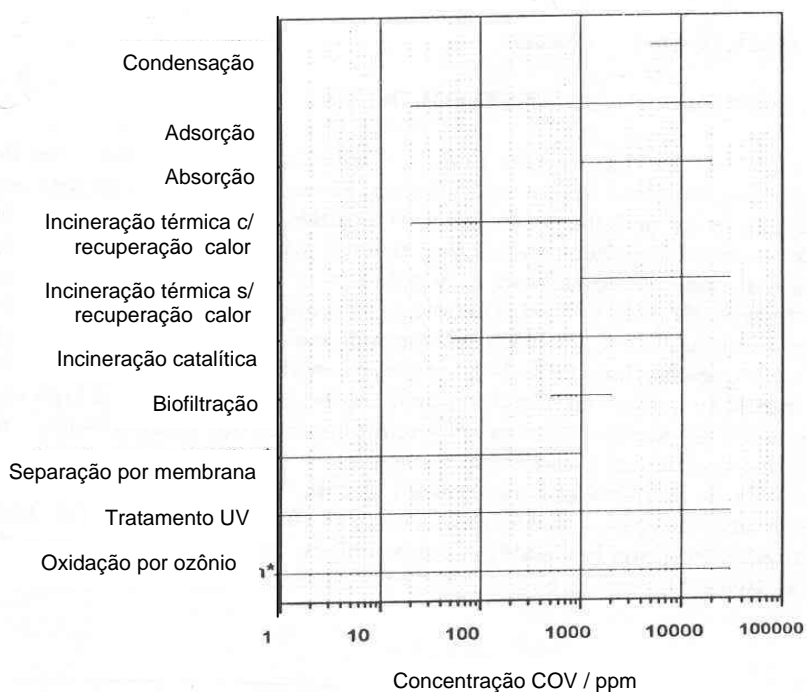


Figura 12 – Concentrações para Várias Tecnologias de Tratamento de COVs.

Comparando os valores de vazão e concentração das emissões e efluentes dos solventes utilizados no processo em estudo, com os gráficos de Hunter[1], figuras 11 e 12 respectivamente, é possível verificar que com relação à vazão os métodos de adsorção e absorção não se enquadram como as opções mais viáveis, pois os valores de vazão do processo em estudo se encontram em torno de 1 cfm (~ 48 kg/dia), logo outros métodos seriam de melhor aplicação, se observado apenas com esse foco.

No que diz respeito à concentração, o método de adsorção seria uma melhor aplicação, se comparado ao método de absorção, pelo fato de o somatório das concentrações dos solventes ser de, aproximadamente, 160 ppm. É observado na figura 12, que a absorção é melhor indicada para concentrações acima de 1.000 ppm, enquanto a adsorção, poderá ser indicada para concentrações a partir de 100 ppm.

Objetivando fazer uma síntese sobre os diversos métodos aplicados neste estudo de caso, a tabela 5 apresenta de forma resumida os métodos de eliminação e recuperação, com seus custos de operação, a eficiência de remoção, os resíduos gerados, suas vantagens e desvantagens.

Tabela 5 – Análise comparativa dos principais métodos de controle de COVs.[39]

Técnicas de Controle	Custo anual de operações, US\$/pés ³ /min	Eficiência de remoção %	Resíduo gerado	Vantagens	Desvantagens
Incineração	Recuperativo: 15-90 Regenerativo: 20-150	95 - 99	Produtos de combustão	Possível recuperação de energia (máximo de 85%)	Halogenados e outros compostos podem requerer equipamento adicional de controle do efluente
Condensação	20 - 120	70 - 85	Condensado	A recuperação dos produtos pode compensar o custo operacional	Requer manutenção rigorosa. É recomendado para materiais com pontos de bolhas acima de 38 °C
Absorção	25 - 120	90 - 98	Água residual	A recuperação dos produtos pode compensar o custo operacional	Requer manutenção rigorosa. Pode requerer pré-tratamentos dos COVs
Adsorção	10 - 35	80 - 90	Carvão gasto e produtos orgânicos coletados	A recuperação dos compostos pode compensar o custo operacional	Suscetível a umidade e alguns compostos (cetonas, aldeídos e ésteres) podem entupir os poros, diminuindo a eficiência
Separação por membrana	15 - 30	90 - 99	Membranas exaustas	A recuperação do solvente pode compensar o custo operacional	As membranas são raras e de alto custo

2.6 Métodos de Separação de COVs

Na natureza, raramente encontram-se substâncias puras. Em função disso, é necessário utilizar métodos de separação se quiser obter uma determinada substância.

Para a separação dos componentes de uma mistura, ou seja, para a obtenção separada de cada uma das suas substâncias puras que deram origem à mistura, utiliza-se um conjunto de processos físicos denominados análise imediata. Esses processos não alteram a composição das substâncias que formam uma dada mistura.[17]

Muitas vezes, dependendo da complexidade da mistura, é necessário usar vários processos diferentes, numa seqüência que se baseia nas propriedades das substâncias presentes na mistura.

Serão analisados alguns desses principais processos de separação, que possam estar envolvidos neste estudo de caso.

2.6.1 Separação de Misturas

Na natureza dificilmente encontra-se uma substância isolada; quase todas estão misturadas umas com as outras. Para a obtenção de uma substância isolada, é necessário usar processos de separação especiais. “Alguns desses processos são muito simples. Entretanto, em muitos casos, como na separação de metais dos seus respectivos minerais, é preciso usar processos mais complexos”. [11]

Os métodos de separação são divididos em dois tipos, o de separação mecânica e o de separação por equilíbrio de fase. Como o primeiro tipo não está relacionado a este estudo de caso, serão feitas considerações apenas para o método de separação por equilíbrio de fase, e que estejam relacionados com este trabalho.

2.6.1.1 Destilação

“O processo de separação mais amplamente usado na indústria química é a destilação”. [11] Esta operação é também denominada fracionamento ou destilação fracionada. O agente de separação deste método é o calor.

Este método de separação está baseado nas diferenças do ponto de ebulição de cada componente da mistura, ou seja, a facilidade maior ou menor de cada componente de se tornar vapor. No caso da separação de uma substância presente em uma mistura líquida composta de várias substâncias, só será possível se esta apresentar um ponto de ebulição diferente das outras substâncias presentes. [11]

Em uma coluna de destilação quando a mistura for injetada forma-se duas fases, que são vapor e líquido devido à adição de calor ao equipamento, isto é

necessário devido “a criação da fase vapor para proporcionar a mudança das substâncias com ponto de ebulição mais baixo passarem para a fase vapor e as com ponto de ebulição mais alto permanecerem na fase líquida”. [11] A destilação é amplamente usada para separar as misturas líquidas em componentes mais ou menos puros. “Em virtude de a destilação envolver a vaporização e a condensação das fases, são necessárias grandes quantidades de energia”. [11] Uma grande vantagem da destilação está em que não se precisa adicionar nenhuma substância para efetivar a separação, muitos outros processos de separação requerem a adição de outro componente que deverá ser removido, numa etapa posterior o processo separativo. O petróleo cru é separado inicialmente em diversas frações (como os gases leves, a nafta, a gasolina, o querosene, os óleos combustíveis, os óleos lubrificantes e o asfalto) em grandes colunas de destilação, estas frações posteriormente em produtos acabados e a destilação é freqüentemente utilizada nas etapas intermediárias da obtenção desses produtos finais. A destilação, muitas vezes, é realizada em equipamentos multiestágios; e também se utiliza equipamento a contato contínuo.

2.6.1.2 Esgotamento

O esgotamento é a operação oposta da absorção. Consiste na remoção de um componente de um líquido pelo contato com a fase gasosa. “Neste caso, o gás solúvel é transferido do líquido para a fase gasosa, em virtude da concentração de equilíbrio com o gás”. [11] Por exemplo, pode-se retirar a amônia de uma solução aquosa mediante o borbulhamento de ar da solução, o ar na entrada não contém amônia, enquanto o líquido a contém; há então uma transferência da amônia, que se encontra no líquido, para o gás.

2.6.1.3 Extração Líquido-Líquido

“Quando a solubilidade de um composto orgânico é maior na água recorre-se à extração contínua. Caso contrário, seria preciso empregar grandes quantidades de solvente orgânico nas sucessivas extrações”. [11] Para o processo utilizam-se dois diferentes tipos de aparelhagem, conforme o solvente seja mais leve ou mais pesado que a água.

No primeiro caso o solvente (geralmente éter dietílico, devido ao seu baixo ponto de ebulição $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$) é mantido em ebulição em uma retorta, onde os vapores são então condensados por um refrigerador e caem num funil que os faz descer para o recipiente de vidro onde está a solução a ser extraída. Daí o éter, sempre puro, sobe através da camada aquosa, conduzindo consigo um pouco da substância, e volta à retorta, onde se evapora de novo, deixando a substância que havia extraído: o ciclo recomeça. Desse modo, pouco solvente consegue substituir a grande quantidade que uma extração única descontínua exigiria. [11]

Quando o solvente de extração é mais pesado que a água, utiliza-se uma outra aparelhagem, baseada, porém, no mesmo princípio.

O clorofórmio ou o tetracloreto de carbono é levado à ebulição em uma retorta. Os vapores sobem pelo braço superior do aparelho, condensa-se em gotas no refrigerador, caindo sobre o líquido a ser extraído. A diferença em relação à primeira aparelhagem é que, neste caso, o solvente cai através da solução, ao invés de subir, e volta à retorta pelo princípio dos vasos comunicantes. [11]

2.7 Escolha do Método de Recuperação e de Separação de COVs

Como mostrado, existem vários métodos para recuperação de COVs relatados na literatura. O método de adsorção está disponível em escala comercial. Neste trabalho escolheu-se os métodos de absorção e destilação para uma análise de viabilidade.

A escolha dos métodos de absorção e destilação, como método a serem aplicados por simulação, como uma alternativa ao sistema de incineração atualmente utilizado no processo produtivo em estudo, foi baseado nas seguintes premissas: a vazão total dos poluentes e as concentrações para as diversas tecnologias de tratamentos de COVs, em comparação às recomendações estabelecidas nas figuras 11 e 12 disponibilizadas acima.

2.7.1 Método de Recuperação: ABSORÇÃO

2.7.1.1 Descrição da Tecnologia

Absorção (também conhecida como “scrubbing”) é um processo no qual os poluentes de um fluxo de gás contaminado são dissolvidos em um fluxo de solvente líquido através da transferência de massa. “A força motriz é a diferença na pressão parcial do poluente no fluxo de gás e a pressão de vapor (ou solubilidade) no mesmo componente no líquido”. [1] Uma baixa pressão de vapor do componente no fluxo líquido indica que o componente tem mesma probabilidade de sair do líquido e é então solúvel. Por causa deste equilíbrio estabelece a efetividade e tamanho do equipamento de absorção, e é muito importante que um solvente seja escolhido, no qual o contaminante orgânico seja tão solúvel quanto possível. O tamanho do sistema de absorção pode também ser minimizado utilizando um líquido que resulta em uma reação com o poluente. “Este processo, denominado absorção química, reduz a concentração de um poluente no líquido. O processo que não utiliza uma reação química, mas confia na solubilidade para remover o poluente é denominada absorção física”. [1]

Os sistemas de absorção são capazes de eficiência de remoção maiores que 98%. Por causa dessa alta eficiência, eles são freqüentemente utilizados para remover compostos odoríferos de fluxos gasosos. A água é comumente utilizada como líquido eliminador (“scrubbing”) ou “sorbent”. Por exemplo, eliminadores são usados em plantas industriais para remoção de contaminantes de gases exausto antes de serem liberados para a atmosfera. Em alguns casos, água do mar, cloro, hipoclorito, ácido clorídrico, hidróxido de sódio ou bicarbonato de sódio são adicionados para aumentar a eficiência. [1]

Os sistemas de absorção são mais indicados para plantas industriais que já possuem uma grande unidade de tratamento de efluentes ou para poluentes que podem ser removidos por simples reação química com pequeno efeito na composição química do fluxo líquido. Projetos simples de absorvedores são úteis para fluxos que contêm grandes quantidades de particulados porque podem mais facilmente sujar o leito do absorvedor. Não é normalmente possível otimizar a remoção de componentes particulados e gasosos no mesmo vaso. Exemplos de aplicações típicas de sistemas de absorção para controle de poluição: controle de odor em plantas em operação, absorção de hidrocarbonetos leves em refinarias de petróleo, operações industriais,

remoção de odor em tratamento de esgoto, emissões de agentes orgânicos em fundições, etc.

Há algumas desvantagens significantes para os sistemas de absorção. A principal desvantagem é que o absorvedor normalmente elimina um problema de um fluxo de gás contaminado provocando um fluxo de líquido contaminado. O líquido deve então ser tratado para remover o poluente e reutilizar o líquido ou dispor o solvente gasto.[1]

2.7.1.2 Problemas Potenciais em Absorvedores

O custo do absorvedor depende do volume do gás que será tratado. “Semelhantemente, a eficiência do processo de absorção depende da concentração do poluente no fluxo de gás (maior a concentração no gás, melhor será a remoção esperada)”. [1]

Entretanto, é crítico que a infiltração de ar seja mantida no mínimo para assegurar que o sistema permaneça hermético, eliminando pontos de vazamentos, mantendo válvulas e sedes de válvulas em excelentes condições, e reduzindo a quantidade de ar que entra no sistema tanto quanto possível. Cuidados devem ser tomados para assegurar que a concentração no sistema não exceda os níveis de segurança.[1]

Como outros sistemas de controle gasoso, a corrosão pode tornar-se um problema se a seleção dos materiais de construção não for bem feita. “Como o sistema de absorção satura o gás com líquido, a condensação no sistema e ventilação pode acelerar a corrosão”. [1] Se um “lining” ou material plástico for escolhido para reduzir a corrosão, cuidados devem ser assegurados para que a temperatura do gás não exceda à máxima temperatura admissível do material.

Até mesmo se a corrosão não for um problema, a característica do gás deve requerer outras considerações para os materiais de construção. “Por exemplo, se o gás ou líquido contém altos níveis de particulados, materiais de construção ou “lining” orgânico podem ser particularmente susceptíveis à erosão”. [1]

Para a coluna ser tão efetiva quanto possível, o contato entre a fase gás e a fase líquida deve ser excelente. Sistema de distribuição do líquido entupido, furos das chapas tamponados e “by pass” devem ser evitados.

A coluna deve ser bem projetada, com base nos níveis típicos de produção e tão eficientes quanto possíveis. Excesso adequado de capacidade, entretanto,

deve ser incluído no projeto inicial para assegurar que a capacidade da coluna possa ser aumentada se necessário sem aumento das dimensões físicas. Isto pode ser feito providenciando conexões flangeadas no casco para permitir seção extra no casco ou projetar o casco com altura extra para permitir a colocação de recheio adicional. Se o casco é projetado com altura extra, o projeto deve assegurar que o sistema de distribuição de líquido nunca fique muito acima do nível do recheio, pois isto pode tornar a distribuição do líquido ineficiente. [1]

O método de absorção ao ser implementado apresenta vantagens e desvantagens, que devem ser verificadas quando de sua escolha para aplicação em um processo industrial. Na tabela 6, abaixo, podem-se evidenciar algumas destas vantagens e desvantagens.

Tabela 6 – Vantagens e Desvantagens do Método de Absorção.[1]

Vantagens	Desvantagens
Permite recuperação e concentração de poluente; Alta eficiência; Nenhuma formação adicional de poluente.	Efetividade é específica do poluente, depende da solubilidade do composto; Transfere o problema de poluição do ar para o de desperdício de líquido; Potencial corrosão no sistema devido à umidade adicional no fluxo de gás.

2.7.2 Método de Separação: DESTILAÇÃO

O princípio básico de destilação é muito simples. “Quando uma solução é vaporizada parcialmente, a composição do vapor, usualmente, difere da composição do líquido”. [15] Devido a essa diferença é possível concentrar soluções pela sua vaporização e posterior condensação. Se existem apenas dois componentes, um se concentra no condensado e o outro no líquido residual. No caso de existir mais de dois componentes, cada um irá se concentrar no condensado ou no líquido residual, exceto quando houver a mesma concentração em ambos os produtos. “A facilidade com que um componente é vaporizado é chamada de volatilidade”. [15]

O componente que vaporiza mais rapidamente de uma solução é chamado de mais volátil ou mais leve e o componente que vaporiza menos rapidamente é chamado de menos volátil ou mais pesado. Volatilidades são expressas numericamente como constantes de equilíbrio (coeficiente de distribuição) ou volatilidades relativas. [15]

Uma constante de equilíbrio expressa uma relação entre um vapor e um líquido em ebulição no equilíbrio físico, para cada componente. A constante de equilíbrio para qualquer componente depende da temperatura, pressão e da composição do líquido e do vapor. Devido que altas temperaturas favorecem a vaporização e altas pressões a impedem, a constante de equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura ou com a diminuição da pressão com exceção que, à altas pressões (acima da faixa empregada normalmente em destilação) o efeito da pressão é revertido e a volatilidade cresce com a pressão. “Também, em relação à temperatura, gases simples não polares, como hidrogênio e nitrogênio são exceções, suas constantes de equilíbrio (em hidrocarbonetos) diminuem com o aumento da temperatura”. [15]

A constante de equilíbrio não depende da quantidade de líquido e vapor presente. Se uma solução é parcialmente vaporizada e retira-se uma porção de líquido ou vapor (mantendo-se a temperatura e a pressão constante) as composições das fases não mudam. [15]

“Como destilação separa em virtude da desigualdade de volatilidades, as constantes de equilíbrio são menos importantes que a relação entre elas. Essa relação é expressa como volatilidade relativa”. [15] As volatilidades de diferentes materiais aproximam-se com o aumento da temperatura, logo a volatilidade relativa diminui.

Como o aumento da pressão em qualquer sistema aumenta a temperatura de ebulição, a volatilidade relativa, geralmente, diminui quando a pressão é aumentada. O valor da volatilidade relativa dá a idéia da facilidade da separação de componente por destilação. Pode-se dizer, certamente, que quanto maior for o seu valor entre os componentes que se deseja separar, mais fácil é esta separação. [15]

Geralmente, quando a volatilidade relativa é maior que 1,5 obtém-se, em toda a faixa de temperatura da torre, separação fácil, quantidade de refluxo baixa, torre de tamanho pequeno (poucos pratos) e um custo de energia baixo enquanto que para volatilidades relativas menores que 1,15 obtém-se o inverso, ou seja, uma separação difícil, quantidade de refluxo alta, torre grande (muitos pratos e altas vazões internas) e um custo de energia alto. “Portanto, no caso de componentes com temperaturas de ebulição muito próximas (volatilidades relativas próximas de 1) a destilação se torna uma operação antieconômica”. [15]

No que se refere aos tipos a destilação se divide em: destilação integral, destilação diferencial, destilação fracionada, destilação extrativa e destilação azeotrópica.

A destilação integral ou de simples estágio é aquela na qual o vapor e o líquido se mantêm em contato íntimo, de tal maneira, que o vapor formado está em equilíbrio com o líquido residual. "Devido esta destilação efetuar uma pequena separação entre os componentes ela é comumente usada como uma operação auxiliar".[15] Eventualmente, é antieconômico condensar totalmente o produto de topo de uma torre de destilação. O vapor pode ser parcialmente condensado e separado do líquido formado em um tambor. Esses equipamentos são chamados de condensador parcial. Outras vezes é preferível que a alimentação de uma coluna de destilação entre parcialmente vaporizada (diminui a carga térmica do refeedor e condensador). É possível calcular a composição do líquido e do vapor na entrada da torre por meio de cálculo de destilação integral. "Este tipo de destilação é utilizada quando os componentes da mistura apresentam pontos de ebulição relativamente distantes".[16]

A destilação fracionada ou destilação multiestágio é um processo de separação que consiste no aquecimento da mistura de líquidos miscíveis (solução), cujos pontos de ebulição não sejam muito próximos. "O equipamento usado é o mesmo de uma destilação simples, com o acréscimo de uma coluna de fracionamento ou retificação".[17] Quando os componentes da mistura apresentam pontos de ebulição muito próximos, o mais leve excesso de aquecimento é suficiente para evaporá-los juntos, logo o seu princípio básico é fazer com que os vapores percorram o trajeto mais difícil e longo possível. "Dessa maneira, o vapor do líquido menos volátil condensa-se com maior facilidade em contato com as paredes frias da coluna, enquanto isso o líquido mais volátil é completamente destilado".[16]

Na realidade, a função da coluna é possibilitar uma série de evaporações e condensações sucessivas, em operações que são favorecidas pela troca de calor entre o vapor quente que sobe e o líquido mais frio que desce. Uma coluna será tanto mais eficiente quanto maior a superfície interna de contato que oferecer entre líquido e vapor. Quanto menor a diferença entre os pontos de ebulição dos líquidos, maior deverá ser a altura da coluna ou a área de contato.[16]

Quando um líquido externo é empregado, a destilação é classificada em extrativa ou azeotrópica. “Se o líquido externo é menos volátil que a alimentação, ele é chamado de solvente e a operação é chamada de destilação extrativa”. [15] O solvente é alimentado, geralmente, abaixo do prato de topo, já que ele é pouco volátil e não irá contaminar o destilado. É preciso, após a umidade entrar em regime, fazer adições de solvente devido à perda por contaminação de solvente nos produtos (destilado e produto). “A destilação é chamada extrativa devido que a função do agente externo é superficialmente similar da função do solvente em extração”. [15]

Quando o material externo é mais volátil que a alimentação, ele pode ser adicionado no topo ou na alimentação. “Neste caso ele é retirado junto com o produto de topo e é chamado usualmente de ‘entrainer’. Suas características são tais que ele forma um azeótropo com um ou mais dos componentes do produto de topo, daí o nome de destilação azeotrópica”. [15] A recuperação do “entrainer” é um pouco mais complicada que a recuperação do solvente. É necessária uma destilação azeotrópica quando a volatilidade relativa é aproximadamente 1,0 e quando a carga forma um azeótropo homogêneo e a composição do ponto de azeótropo não varia com a pressão. Como demonstração, é mostrada na tabela 7, casos de misturas azeotrópicas.

Tabela 7 - Alguns Casos de Misturas Azeotrópicas. [1]:

Mistura Azeotrópica	Ponto de Ebulição
álcool etílico (95,5%) + água (4,5%)	78,1 °C.
acetona (86,5%) + metanol (13,5%)	56 °C.
álcool etílico (7%) + clorofórmio (93%)	60 °C.
ácido fórmico (77,5%) + água (22,5%)	107,3 °C.

Como um caso prático em escala comercial, o diagrama apresentado na figura 13 abaixo ilustra o processo que A Basf apresenta para “separação do THF, em solução no estado líquido”. [18]

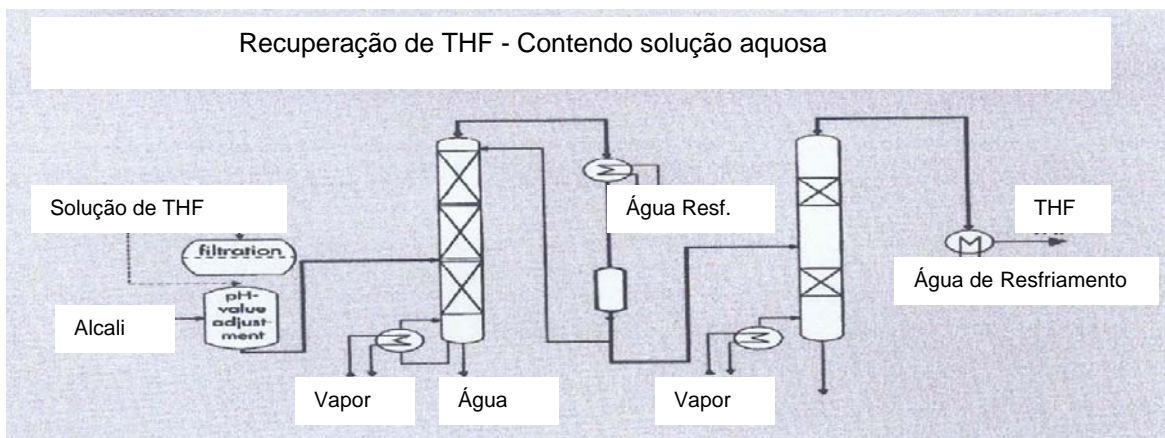


Figura 13 – Esquema de Processo de Destilação (BASF Intermediates).[18]

2.7.2.1 Formação de Peróxido

Geralmente como outros solventes, o tetrahydrofurano forma também peróxidos e hidroperóxidos na presença de oxigênio (ar). No caso de enriquecimento de ar, estes podem decompor explosivamente sob uma temperatura apropriada, por exemplo, durante processo de destilação. Logo não deveriam ser evaporados o tetrahydrofurano ou soluções com tetrahydrofurano.

As concentrações de peróxido acima de 0,01%, devem ser destruídas através de medida satisfatória antes de uso. Um método satisfatório em prática é o tratamento com, por exemplo, solução de soda cáustica aquosa. A presença de água é essencial para uso efetivo do álcali. Se o conteúdo do peróxido exceder um valor de 1%, o tetrahydrofurano deve ser disposto de outra maneira, por exemplo, incineração.

“A formação do peróxido pode ser inibida por aditivos como hidroquinona ou 2,6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT), de maneira preventiva. Entretanto, o peróxido já presente não é destruído com esta estratégia”.[13]

Estudos preliminares em Laboratórios de Solventes da BASF evidenciaram a presença de peróxidos de THF e que só são formados na fase líquida. Na fase de vapor, em condições normais, eles parecem se formar muito lentamente. A luz acelera reações com THF. Também, a natureza do peróxido formada depende da energia da luz incidente. Na luz do dia, é formado o hidroperóxido preferencialmente. Em

exposição à radiação ultravioleta de maior energia, outros peróxidos de estruturas não identificadas são formados.

Como outros peróxidos, peróxidos de THF são instáveis. Eles decompõem em fases para gerar ácidos orgânicos. Se em contato com oxigênio atmosférico o equilíbrio é livre, dinâmico e estabelecido entre reforma e decomposição do peróxido. Para um melhor conhecimento, a concentração de equilíbrio é menos que 25%. Em um sistema fechado com uma provisão limitada de oxigênio, não podem ser formados peróxidos depois que o oxigênio tenha sido consumido. O peróxido que é formado durante este período decompõe com o tempo. Por conseguinte, THF não estabilizado pode formar peróxido-livre. Para manter a qualidade de produção, o THF não deve entrar em contato com oxigênio. A deterioração da qualidade pode ser identificada por um aumento no resíduo em evaporação, como determinado em método de teste DIN 53172. Também pode ser observado por uma alteração na cor.[27]

2.7.3 Possibilidades para Recuperação do THF - Resumo

A partir da descrição dos tipos de tecnologias, convencionais e emergentes, de recuperação e dos métodos de separação de COVs, elaborou-se a tabela 08 a fim de compor uma síntese sobre as possibilidades de aplicação do uso dos métodos com interesse para este estudo de caso. Para a discriminação de cada método foram definidas as classes: Possíveis, Com Restrições e Não Adequado. É importante salientar que as classes de possibilidades definidas nesta tabela têm caráter apenas comparativo entre si, a partir de uma visão estratégica estabelecida para esta dissertação.

Como o THF tem expressiva participação na composição da solução utilizada para o revestimento dos OPCs e, conseqüentemente, se encontra presente com grande participação nas emissões gasosas e nos efluentes líquidos, decorrentes do referido processo, a tabela 8, abaixo, tem o objetivo de representar ambos os resíduos.

Tabela 8 – Quadro resumo para indicar possibilidades de recuperação do THF.

Métodos	Classes de Possibilidades		
	Possíveis	Com Restrições	Não Adequados
Absorção	X		
Adsorção	X		
Condensação		X	
Destilação	X		
Diluição			X
“Flare”			X
Incineração Térmica		X	
Incineração Catalítica		X	
Modificação de Odor			X
Tratamento Biológico			X
Separação por membrana		X	

Tendo como referência a tabela acima, os métodos de absorção, adsorção e destilação foram considerados como possíveis de serem utilizados na recuperação do THF, ao mesmo tempo que os métodos de Condensação, Incineração Térmica, Incineração Catalítica e Separação por Membrana (método emergente) foram considerados com restrições para serem utilizados e, finalmente, os métodos de Diluição, “Flare”, Modificação de Odor, Tratamento Biológico, foram considerados como não adequados, para o caso em estudo. Reforçando que este critério foi considerado apenas para tratar das possibilidades de recuperação do THF neste estudo de caso.

Ratificando que o método de absorção e destilação, pelo fato de terem sido apresentados através de simulações, foram considerados como capazes de serem utilizados para a recuperação do THF e, conseqüentemente, para reuso no processo de revestimento de OPCs, pelos motivos já explicitados anteriormente.

2.8 Produção e Tecnologias Limpas

Com tantos programas de prevenção à poluição, o Brasil figura entre os países que, por meio de instituições, entidades, e centros acadêmicos de pesquisas, têm investido no desenvolvimento de técnicas e alternativas viáveis de minimização do impacto ambiental. “Para as próximas gerações, essa perspectiva de ‘controle’ pode significar um alívio, com tantas catástrofes anunciadas, geradas pelo uso desordenado dos recursos naturais e ações que agridem o meio ambiente”. [21]

Define-se como tecnologias limpas aquelas que reúnem as seguintes características: utilizam compostos não agressivos e de baixo custo, exigem menor consumo de reagentes, produzem pouco ou nenhum resíduo e permitem controle mais simples e eficiente de sua eliminação. [21]

A preocupação com o conjunto, fechando todo o ciclo produtivo, é característica do conceito de tecnologias limpas e mais limpas. “Diminuindo-se o consumo de matéria-prima, a produção de resíduos e, portanto, a necessidade de descarte, obtém-se com a gestão ambiental lucros indiretos significativos”. [21]

O princípio da prevenção da poluição determina que a geração de resíduos perigosos seja evitada na fonte, a partir de reorientação do processo e produto, de técnicas de reutilização, reciclagem e reaproveitamento de materiais e co-produtos, da extensão da vida útil, do retorno garantido de embalagens e de produtos ao final de sua vida útil e outras estratégias recomendadas pelo “Ecodesign” — o design com responsabilidade ambiental, em que o ônus da prova da segurança cabe ao produtor e não à sociedade.

Assim sendo, o princípio democrático cria o direito de acesso público às informações sobre segurança e risco de processos e produtos, manejo de matérias-primas, consumo de água e energia, processo de destinação de resíduos e restos de produtos. Historicamente, os órgãos de proteção ambiental têm baseado suas ações em programas e políticas de fiscalização, prevenção e controle das fontes de geração de poluentes, uma vez que esta geração era considerada como uma consequência dos processos industriais produtivos. [21]

Tendo como foco deste trabalho a recuperação do THF para reutilização no próprio processo, logo este estudo de caso se enquadra no tipo de gerenciamento ambiental caracterizado como Reuso. Este tipo de gerenciamento, também, está representado pela figura 14 a seguir, que faz um contraponto entre a minimização de

A figura 14 mostra, esquematicamente, um modelo de gerenciamento ambiental, cuja estratégia visa priorizar as ações de prevenção da poluição (P2) dentro do contexto da minimização de resíduos e/ou poluentes.



Figura 14 - Gerenciamento Ambiental de Resíduo.[22]

Na impossibilidade de implementar ações de P2, outras medidas de minimização de resíduos, tais como reciclagem e reuso fora do processo, devem ser consideradas, “pois promovem a conservação de recursos naturais e reduzem os impactos ambientais causados pelo armazenamento, tratamento e disposição final de resíduos”. [22] Finalmente, medidas adequadas de controle ambiental devem ser consideradas para o tratamento e disposição final ambientalmente segura dos resíduos e/ou poluentes remanescentes.

A escolha da melhor opção para uma determinada situação dependerá de um estudo prévio de viabilidade técnica e econômica a ser realizado pela organização, bem como da avaliação dos benefícios ambientais e econômicos resultantes das medidas a serem implementadas.

Rever os conceitos ajuda a esclarecer que Produção Limpa (PL) e Produção Mais Limpa (P+L) são idênticas, pois adotam os princípios de prevenção, visão holística e poupança de materiais, água e energia. A grande diferença está no fato de que a P+L não incorpora o “Princípio do Controle Democrático” nem o “Princípio da Precaução”. [21]

A P+L é, antes de qualquer coisa, uma ação econômica, porque se baseia no fato de que qualquer resíduo de qualquer sistema produtivo só pode ser proveniente das matérias-primas ou insumos de produção utilizados no processo. “A P+L aumenta a eficiência das empresas e a competitividade dos produtos. É a “ecoeficiência” perseguida hoje em todo o mundo e, considerada como a melhor compatibilização dos

processos produtivos com os recursos naturais do planeta”.[21] Produção Mais Limpa significa a aplicação contínua de uma estratégia econômica, ambiental e tecnológica integrada aos processos e produtos, a fim de aumentar a eficiência no uso de matérias-primas, água e energia, através da não-geração, minimização ou reciclagem de resíduos gerados em um processo produtivo. Tecnologias ambientais convencionais trabalham principalmente no tratamento de resíduos e emissões gerados em um processo produtivo. “São as chamadas técnicas de fim-de-tubo. A Produção mais Limpa pretende integrar os objetivos ambientais aos processos de produção, a fim de reduzir os resíduos e as emissões em termos de quantidade e periculosidade”.[23]

A prática do uso da Produção mais Limpa leva ao desenvolvimento e implantação de Tecnologias Limpas nos processos produtivos. Para introduzirmos técnicas de Produção mais Limpa em um processo produtivo, podem ser utilizadas várias estratégias, tendo em vista metas ambientais, econômicas e tecnológicas.

Reduzir a poluição através do uso racional de matéria-prima, água e energia significa uma opção ambiental e econômica definitiva. Diminuir os desperdícios implica em maior eficiência no processo industrial e menor investimentos para soluções de problemas ambientais. A transformação de matérias-primas, água, energia em produtos, e não em resíduos, tornam uma empresa mais competitiva. O tema "Produção Mais Limpa" não é apenas um tema ambiental e econômico.

A mudança nos paradigmas ambiental induz as empresas voltar para a origem da geração de seus resíduos sólidos, emissões atmosféricas e seus efluentes líquidos, buscando soluções nos seus próprios processos produtivos, minimizando, assim, o emprego de tratamentos convencionais de fim-de-tubo, muitas vezes onerosos e de resultados não definitivos para os resíduos. Minimizar resíduos e emissões também significa aumentar o grau de emprego de insumos e energia usados na produção, isto é, produzir produtos e não resíduos, garantindo processos mais eficientes.[23]

Para a empresa, a minimização de resíduos não é somente uma meta ambiental, mas, principalmente um programa orientado para aumentar o grau de utilização dos materiais, com vantagens técnicas e econômicas. “Devido a uma intensa avaliação do processo de produção, a minimização de resíduos e emissões geralmente induz a um processo de inovação dentro da empresa”.[23]

As pressões por um meio ambiente mais equilibrado têm levado a indústria a adotar medidas para reduzir o impacto de suas atividades. Algumas empresas deram passos mais arrojados e passaram a pensar não apenas no impacto provocado pelas suas plantas industriais, mas no impacto ambiental provocado ao longo de todo o ciclo de vida dos seus processos e produtos. Uma ferramenta importante para

instrumentalizar estes esforços é a Análise de Ciclo de Vida. “Apesar de ser um instrumento em desenvolvimento e, conseqüentemente, de difícil aplicação no momento, alguns autores já apresentam trabalhos que permitem prever a sua contribuição num futuro próximo”. [24]

O primeiro passo neste caminho exige diferenciarmos entre tecnologias Fim de Tubo ou Fim de Linha e Tecnologias Limpas.

As Tecnologias Limpas se caracterizam por voltar-se para as fontes da geração de resíduos visando aproximar o processo produtivo da condição de emissão zero. Priorizam os esforços pela eliminação da poluição a montante dos processos tentando se afastar da visão do binômio tratamento / disposição final (Fim de Tubo) como solução para os problemas ambientais gerados pela indústria.

Para difundir o uso de tecnologias limpas é importante considerar as razões e motivos que apontam para o seu uso. Ao mesmo tempo convém entender os motivos que têm levado a priorização de práticas corretivas no lugar das preventivas, no controle da poluição. [25]

Em síntese, a reversão do processo de degradação ambiental, com crescimento econômico, só é possível se forem introduzidas mudanças na forma de se pensar a relação processo produtivo–meio ambiente. “Estas mudanças apontam na direção do próprio processo produtivo e não mais, apenas, para ações na interface empreendimento–corpo receptor e devem acontecer tanto no comportamento dos produtores como das agências regulamentadoras”. [25] Mecanismos devem ser procurados para promover o uso de Tecnologias Limpas e ações de Prevenção da Poluição. Estas práticas aliam critérios ambientais a econômicos tornando-as acessíveis e recomendáveis para empreendimentos de qualquer porte. “No caso das empresas maiores, a utilização de Tecnologias Limpas permitirá uma consistente e inadiável ampliação dos seus resultados”. [25]

A fim de ilustrar a relação entre tecnologias de Fim de Tubo e Tecnologias Limpas, comparando seus aspectos ambientais e econômicos é apresentada, abaixo, a figura 15.

A Figura mostra a busca de “atalhos” tecnológicos que permitam passar para patamares de maior eficiência na relação custo produtivo e impacto ambiental. Estes atalhos ou oportunidades são encontrados na medida que os esforços técnicos são direcionados para o interior do processo produtivo e a montante do mesmo. [25]

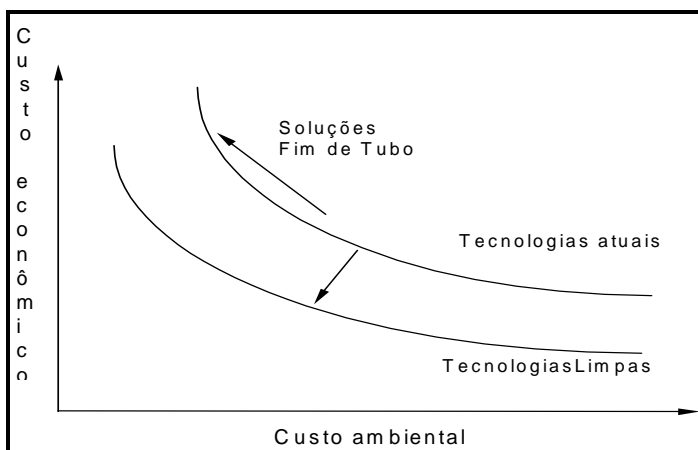


Figura 15 – Gráfico ilustrativo sobre Produção Limpa.[12]

2.9 Reciclagem e Termodinâmica

A política dos 3R: *Redução, Reutilização e Reciclagem* têm por objetivo reduzir o impacto ambiental negativo das atividades humanas, já que normalmente a sua aplicação implica a economia de recursos não-renováveis e uma mais baixa emissão de poluentes para o solo, águas e atmosfera. “Devido a estes fatores a hierarquia dos 3 R é recomendada e mesmo imposta pelas diversas agências e autoridades nacionais e europeias”. [26] Seguindo o mesmo princípio a Comissão Científica Independente (CCI) defende a aplicação do princípio dos 3R, nas soluções a aplicar aos Resíduos Industriais Perigosos (RIP), embora considere muito mais vantajosas sobre o ponto de vista ambiental a Redução e a Reutilização, do que a Reciclagem, porque o valor recuperado na Reciclagem é usualmente muito inferior ao conseguido pela Reutilização, ou pela Redução.

Assim a CCI, recomenda a reciclagem dos resíduos industriais perigosos como regra geral, seguindo as orientações da Comissão Europeia. É preciso ter em atenção, no entanto, que a Reciclagem não é uma solução para todos os RIPs.

A sua implementação depende da existência de tecnologias apropriadas, da quantidade de resíduos a tratar e do nível de contaminação destes. A existência de tecnologias apropriadas é uma limitação unicamente temporal, que pode ser ultrapassada no tempo, à medida que novos processos tecnológicos são desenvolvidos. As limitações de quantidade e, principalmente, do grau de contaminação podem ter um carácter mais definitivo.

A reciclagem procura remover os contaminantes, (e, por conseguinte uma diminuição de entropia), de modo a obter novamente um produto puro, ou mais puro, que tenha valor comercial. Pelas leis da Física, (Segundo Princípio da Termodinâmica) esta diminuição de entropia só pode ser conseguida com a adição de energia, cujo valor mínimo é tanto maior quanto mais elevado for o grau de contaminação do resíduo.[26]

Assim o impacto ambiental da Reciclagem para certo tipo de resíduos, principalmente os mais contaminados, pode ser mais negativo, quer pelo consumo de recursos energéticos não-renováveis, quer pelo volume de poluentes lançados no ambiente, do que outros processos de tratamento de fim de linha. “Uma das lições a tirar desta avaliação é a de que deve ser evitada a contaminação desnecessária dos RIP, por mistura, quando se pretende fazer a sua reciclagem com êxito e com um impacto ambiental favorável”. [26]

Uma avaliação completa do impacto ambiental de um processo de Reciclagem, ou de tratamento de RIP, só se pode fazer recorrendo a Análises de Ciclo de Vida (ACV) onde se pretende contemplar todos os efeitos negativos ou positivos associados com o processo de tratamento, quer a jusante nos efluentes, quer a montante na extração, transporte e tratamento das matérias primas e combustíveis utilizados.

As ACV não são uma ferramenta completamente isenta de erros, existindo ainda dúvidas na sua aplicação, principalmente em relação ao grau de valorização dos diferentes impactos nos vários reservatórios ambientais. No entanto, apesar das suas limitações, esta metodologia é a única que permite avaliar a totalidade dos impactos ambientais de qualquer solução para os RIP, sendo absolutamente indispensável para a tomada de decisões ambientalmente corretas. Devido às limitações de exatidão das ACV estas devem ser utilizadas, não para escolher inequivocamente a melhor alternativa, mas para eliminar os processos de tratamento claramente mais desvantajosos do ponto de vista do impacto ambiental.[26]

3. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

Este capítulo descreve as etapas principais do processo de fabricação dos tubos fotorreceptores orgânicos, desde a etapa inicial de lavagem, como a separação dos tubos de alumínio, preparação da solução orgânica utilizada para o revestimento dos tubos e uma descrição detalhada do processo de revestimento. Uma outra etapa do processo, bastante importante, considerada neste capítulo foi a identificação do tipo e quantidade de efluentes líquidos e gasosos resultantes do processo de fabricação.

A partir do capítulo de lavagem final dos tubos de alumínio, descrito abaixo, pode se ter uma visão geral sobre o processo de fabricação dos tubos fotorreceptores orgânicos.

3.1 Lavagem Final dos Tubos de Alumínio

Os tubos são transportados em bandejas pelo operador até a esteira rolante, em determinado ponto eles serão alçados por um braço mecânico que os levarão para uma máquina, onde serão lavados e escovados. Depois seguem para a câmara de lavagem final. Na câmara, os tubos serão imersos em tanques, cada um contendo separadamente, água desmineralizada, água desmineralizada com detergente biodegradável neutro (concentração 3%) e água desmineralizada fria. Depois recebem um spray de água desmineralizada e são imersos em água desmineralizada quente. Por último, são secados e resfriados. Esta etapa do processo é efetuada em ambiente fechado, automatizado e sem a presença do operador. Existe um sistema de segurança que bloqueia toda a operação se alguém entrar nesta área.

A água com detergente que sai desta etapa irá para um tanque de armazenamento e será reutilizada no processo. Descarga de água ocasional será enviada para o atual sistema de tratamento de efluentes.[28]

A Seção de lavagem está dividida em Seção A1 e Seção A2. Como atualmente os tubos vêm dos Estados Unidos pré-lavados após usinagem, a Seção A1

encontra-se desativada. Está em andamento a instalação de uma seção de usinagem na fábrica de OPC, para que em futuro próximo os tubos possam ser adquiridos no Brasil e usinados na própria Unidade, localizada em Simões Filho/BA. Portanto, com esta instalação a Seção A1 entrará em operação.

Na Seção A2 os tubos são alimentados pelo “robot”, para passar pelo processo de limpeza prévia, à base de dois tipos de detergentes, escovação, ultra-som e secagem. O processo é o seguinte:

- Lavagem com detergente e escovamento;
- Enxágüe com água desmineralizada;
- Dois banhos com outro detergente (NC 201) e ultra-som;
- Enxágüe com água desmineralizada, em spray, para remover resíduos de detergente da etapa anterior;
- Enxágüe com água desmineralizada, com mergulho em tanque com água desmineralizada à temperatura de 66 °C, preparando para o revestimento (coat);
- Passagem pela estufa a 150 °C , para eliminar toda a umidade;
- Resfriamento com ar a 10 °C, deixando a temperatura ideal para iniciar o processo de revestimento;
- Transporte da seção A para a seção B (área condicionada para os tubos não perder a temperatura (18 °C), recebida no resfriamento da etapa anterior). Os tubos saem da seção A para a seção B, em batches (bandejas) de 20 tubos, totalizando uma produção de 8.200 tubos / 24 horas.

3.2 Revestimento dos Tubos de Alumínio

Os tubos seguem pelo transportador automático da seção de lavagem para a primeira sala de revestimento (“Undercoat layer” – UC), no qual são imersos em tanques contendo solução orgânica de n-butanol e tolueno, depois são limpos internamente com solução orgânica de n-butanol e xileno. Seguem para uma câmara de pré-secagem, umidificação, secagem e resfriamento. Os tubos são transportados para uma segunda sala de revestimento (“Charge Generator layer” - CG) e imersos em

tanques contendo solução orgânica de acetato n-butyl e xileno, depois contendo solução orgânica de Tetrahidrofurano e monoclorobenzeno (“Charge Transport layer” – CT), então irão para um tanque contendo THF e suas extremidades são limpas (“Bottom Edge Wipe” – BEW). Após estes banhos, os tubos passam por uma câmara de secagem e resfriamento. Esta etapa do processo é efetuada em ambiente fechado e é utilizado sistema de Controle Lógico Programável - PLC. Existe um sistema de segurança que bloqueia toda a operação se alguém entrar nestas áreas.

Nesta etapa não será gerado efluente e todo resíduo líquido gerado será constituído de solventes e soluções orgânicas no revestimento do tubo. Este resíduo será transferido para tonéis, ficará armazenado e será reprocessado, reciclado ou incinerado. Os vapores orgânicos gerados nesta seção serão direcionados para o abatedor de solventes.[28]

Nesta seção inicia-se o processo de revestimento de OPC:

Na sala de bombeamento de solução de UC (camada de isolamento de fotorreceptor, na cor amarela), possui os seguintes solventes: xileno e n-butanol, na proporção de 50% para cada COV e mais os componentes que formam a solução. Os potes de pressão recebem a mistura que é realizada na sala de mistura e permanece na sala de bombeamento repondo o nível de solução do tanque de recirculação, que também é preenchido com a solução, através dos potes de pressão, que vêm da sala de mistura.

A sala de revestimento de UC apresenta controle de variáveis, verificado através de painel localizado na sala de bombeamento, que configura o status do tanque de mergulho dos tubos, que apresenta as seguintes variáveis:

- Temperatura da solução – 23,9 °C
- Temperatura da sala de revestimento – 22 a 24 °C
- Velocidade do banho (imersão) – possui uma série de velocidades, desde o início da entrada dos tubos no tanque (2200 – 1000 – 200 mm/min), passando pelo mergulho e na saída dos tubos do tanque (200 – 75 – 1000 mm/min)
- Viscosidade da solução – 10,6 cp, que controla a espessura do revestimento da camada de UC.

Existe controle de viscosidade, permitindo adição de solução ou de COVs, a depender da necessidade do processo. Os tubos saem do tanque (revestimento). Permanece um tempo de espera e segue para a estação de limpeza da extremidade inferior do tubo (interna e externa), realizada através do xileno e n-butanol.

Todos os fotorreceptores produzidos pela unidade de OPC passam pelo mesmo processo de UC, mudando algumas variáveis ou componentes no processo, a fim de atender a especificação do produto.

Os tubos após a conclusão da etapa de UC, passa pela cura da camada no forno a 150-155 °C, para secar/reagir o revestimento, no tempo de 36 minutos, com limite máximo de 2h36min, permanecendo por maior tempo o produto é rejeitado. Após os 36 minutos a 150 °C, passa por um resfriamento, durante 14 minutos a uma temperatura de 15-18 °C. Do resfriador passa para a sala de revestimento de CG e CT .

A sala de bombeamento da seção de CG e CT possui os potes de pressão que armazena a mistura da solução, preparada na sala de mistura, e os tanques de recirculação, que armazena e disponibiliza a solução para o tanque de CG. O processo de transferência da solução para o banho é semelhante ao realizado na sala de UC.

A mistura dos COVs utilizados na solução para revestimento da camada de CG do produto “Hodaka” é acetato de n-butila mais os componentes. Com relação às variáveis de processo, o OPC “Hodaka” apresenta:

- Temperatura da solução – 22,9 °C;
- Temperatura da sala de revestimento – 22 a 24 °C;
- Velocidade do banho (imersão) – possui uma série de velocidades, desde o início da entrada dos tubos no tanque (2200 – 1300 – 160 mm/min), passando pelo mergulho e na saída dos tubos do tanque (160 – 75 – 1000 mm/min);
- Viscosidade da solução – 1,31 cp, que controla a espessura do revestimento da camada de CG.

Estas velocidades são mais lentas com relação à UC, em decorrência da viscosidade da solução, que é bem menor que a da primeira camada. A camada de CG, segunda camada do tubo, é na cor azul.

Seguindo, na mesma sala, para o revestimento de CT. O equipamento de CT é bem maior e possui misturador para homogeneizar a solução. A solução de CT para o

produto “Hodaka” é composta de THF + MCB + componentes e a camada é transparente.

No final, todos os fotorreceptores ficam na cor verde, devido à mistura das cores primárias amarela e azul.

As variáveis de processo do CT (possui dois tanques de banho):

- Temperatura da solução – 21,9 °C;
- Temperatura da sala de revestimento – 22 a 24 °C (mesma sala de CG);
- Velocidade do banho (imersão) – possui uma série de velocidades, desde o início da entrada dos tubos no tanque (2200 – 700 – 120 mm/min), passando pelo mergulho e na saída dos tubos do tanque (120 – 120 – 1000 mm/min);
- Viscosidade da solução – 300 cp, que controla a espessura do revestimento da camada de CT.

As salas de revestimento, sala de bombeamento, sala de mistura e sala de mudança de produto é continuamente insuflada com ar da área de utilidades (equipamento “Trox”), e faz a exaustão da mistura de ar + COV, numa velocidade tal que não interfira na volatilização dos COVs da solução impregnada nos tubos. E esta mistura de ar + COVs exaurida das salas são enviadas ao abatedor de solventes para ser queimada a 800 °C.

Nas salas de revestimento não tem a interferência do operador, a não ser quando da necessidade de manutenção ou intervenção emergencial no processo, que nestes casos é solicitado à parada do processo para o operador poder adentrar as respectivas salas de revestimento.

O contato maior do operador com o processo é nos momentos da troca da solução, que é diferente para cada tipo de produto e que depende do pedido dos clientes externos. Neste momento é necessário remover toda a solução do processo para ser armazenadas nos potes de pressão, fazer a circulação dos COVs para remover/limpar os equipamentos com a solução anterior e, assim permitir a transferência de uma nova solução, para produzir um produto diferente.

As soluções que são removidas são armazenadas em potes de pressão e são guardadas para uso posterior, quando da produção daquele tipo de produto. Entretanto, o COV utilizado para fazer a limpeza do processo (equipamentos) é armazenado,

também, em potes de pressão e enviados para descarte. Esses potes têm capacidade de 60 Kg e, em média, são preenchidos 3 potes/mês.

Após o revestimento da camada de CT, os tubos passam por um processo de limpeza da extremidade inferior (interna e externa) do tubo.

As características dos COVs que interferem na qualidade do revestimento, provocando rejeito são: pressão de vapor, temperatura, saturação do ar, etc.

O tipo do COV a ser aplicado no processo é fundamental, por exemplo:

- THF – evapora rápido;
- MCB – evapora lentamente, em relação ao THF.

Um procedimento necessário é que os componentes sejam bastante diluídos e homogeneizados para se obter uma boa qualidade de revestimento na evaporação do solvente.

E, finalmente, ao sair do banho de CT, passa pelo forno de cura da camada, a uma temperatura de 118-135 °C, no tempo de 40 minutos, ou no máximo, 45 minutos. Depois do aquecimento, passa por resfriamento a uma temperatura de 16 °C. Neste momento sai da Seção de revestimento segue para a Seção de inspeção.

3.3 Preparação das Soluções Orgânicas

Os COV vêm em tonéis de 200 litros, sendo o mais utilizado o THF (8 tambores de 200 litros de THF para, aproximadamente, 1 tambor dos demais COV (xileno, acetato de n-butila, n-butanol e monoclorobenzeno)).

Todo o procedimento das misturas dos COVs e das soluções utilizadas nos diversos produtos de tubos fotorreceptores é realizado na sala de mistura e são transportadas para as salas de bombeamento e depois para as salas de revestimento, via potes de pressão. As misturas são realizadas por um químico industrial. Após os potes de pressão serem levados para a sala de bombeamento, onde ocorre a passagem da solução orgânica para os tanques de recirculação por transferência pneumática com nitrogênio. Dos tanques de recirculação, as soluções são transferidas para os tanques das salas de revestimento.

Nesta etapa não será gerado efluente e todo resíduo líquido será constituído de solventes e soluções orgânicas utilizadas no revestimento do tubo. Este resíduo será transferido para tonéis, ficará armazenado e será reprocessado, reciclado ou incinerado. Os vapores orgânicos gerados nesta seção serão direcionados para o abatedor de solvente.[28]

3.4 Flangeamento, Embalagem e Controle da Qualidade

Os tubos seguem pelo transportador para o registrador a laser, passam por uma inspeção visual do controle da qualidade, voltam para o transportador e seguem para a limpeza com ar comprimido, depois são inseridos silenciadores aos interiores dos tubos, aplicado cola às extremidades interiores, verifica-se automaticamente a aplicação desta cola e são colocados flanges nestas extremidades. Os flanges serão registrados com laser, haverá uma inspeção final e o tubo que já é um fotorreceptor orgânico será devidamente embalado. Nestas seções de limpeza, colagem e inserção o ambiente é confinado e é utilizado sistema de controle PLC.

Nesta última seção, o tubo após receber uma numeração passa por um transportador que leva a bandeja até a bancada de inspeção visual, realizada pelos inspetores.

Nesta etapa os resíduos sólidos gerados (tubo de alumínio, papelão e plástico) serão reciclados. Não haverá geração de efluente.[28]

3.5 Área de Utilidades

A água utilizada no processo será filtrada, clarificada, passará pelo sistema de osmose reversa e, a depender do uso, será desmineralizada. Cada tipo de água é armazenado em seus respectivos tanques na área de utilidades.

O ar utilizado no processo será filtrado, resfriado, passará por um sistema de adsorção e aquecimento, para desumidificar e secar respectivamente; depois, é resfriado até a temperatura ambiente.

O ar respirável passará por outro sistema de filtragem, resfriamento, secagem e ambientação.

3.5.1 Efluentes Líquidos

No processo de produção do OPC são gerados diversos tipos de despejos, a depender da etapa do processo que esteja sendo desenvolvida. A tabela 9, abaixo, apresenta os tipos de despejos gerados, em que etapa do processo ocorre e em que tipo de equipamento é armazenado. Apresenta, ainda, os despejos que são incinerados e reciclados.

Tabela 9 - Relação geral dos despejos decorrente da produção de OPC.[28]

Tipo de despejo	Etapa	Equipamento
Resíduo líquido de solvente (tolueno, n-butanol e xileno).	Primeiro Revestimento e limpeza do tubo	Tanques
Resíduo líquido de solvente (xileno, acetato n-butil, monoclorobenzeno e tetrahydrofurano)	Segundo e terceiro Revestimentos	Tanques
Resíduo líquido de solvente (xileno, acetato n-butil, monoclorobenzeno, tetrahydrofurano, tolueno e n-butanol)	Bombeamento da solução	Potes de pressão
Resíduo líquido de solvente (xileno, acetato n-butil, monoclorobenzeno, tetrahydrofurano, tolueno e n-butanol)	Mistura da solução	Tanques
Resíduo líquido de solvente	Controle da qualidade	
Resíduo líquido de solvente (xileno, acetato n-butil, monoclorobenzeno, tetrahydrofurano, tolueno e n-butanol)	Troca de produto	Potes de pressão

Continuação....

Despejos incinerados pela Cetrel	
Tipo de despejo	Quantidade
Resíduo líquido de solvente clorado (monoclorobenzeno, tetrahydrofurano e tolueno)	670 litros/mês
Despejos reciclados pela PiroSol	
Tipo de despejo	Quantidade
Resíduo líquido de solvente não clorado (xileno, acetato n-butil, tetrahydrofurano, tolueno e n-butanol)	500 litros/mês

Os despejos contendo componentes clorados, em média 670 litros/mês, são enviados a Cetrel para serem abatidos em incinerador líquido, sendo, portanto, mais um custo associado à destinação do resíduo gerado no processo.

Os despejos não clorados, em média 500 litros/mês são disponibilizados para a PiroSol, que é responsável por toda a logística para adquirir e transportar o referido resíduo, para suas instalações. A PiroSol possui duas unidades industriais, sendo uma em Curitiba e outra em Salto, São Paulo. A unidade de Curitiba é responsável pelo recebimento do solvente contaminado, realização de análises e reclassificação e transferência para três tanques aéreos, com capacidade de 8.000 litros cada. Dos referidos tanques o solvente é enviado para a unidade de Salto em São Paulo, através de caminhão tanque, para finalmente ser feita sua recuperação e utilização industrial. Estão sendo feitos estudos para ver a possibilidade de a empresa PiroSol também adquirir o solvente clorado, para que este não necessite ser mais enviado para incineração.

3.5.2 Emissões Gasosas

Os equipamentos desta unidade utilizam apenas gás natural como combustível, procedente da Bahia Gás. Consomem em média 15.000 m³/mês, incluindo o consumo do abatedor de solventes.

Na área de utilidades há um aquecedor de ar, dois aquecedores de água e um abatedor de solventes, todos utilizando como fonte de combustível o gás natural. Funcionam 24h/dia, com chaminés acima do prédio da unidade.

Na seção de revestimento, mais especificamente nas salas de banhos, vapores orgânicos são emitidos e o sistema de exaustão direciona estas emissões gasosas para o abatedor de solventes. Há também, sensores que detectam a concentração de solventes no nível equivalente ao TLV e ao Limite Inferior de Explosividade - LEL.

As chaminés da fábrica se localizam a uma altura de 9 m do solo, e ficam acima do telhado do prédio para melhor dispersão dos gases.[28]

3.6 Esquema do Processo de Fabricação de OPC

A seguir é mostrado, na figura 16, um fluxo esquemático do processo, identificando as principais matérias-primas e os insumos utilizados para a produção de OPC, bem como uma hipótese de disposição física das seções de lavagem e revestimentos dos tubos.

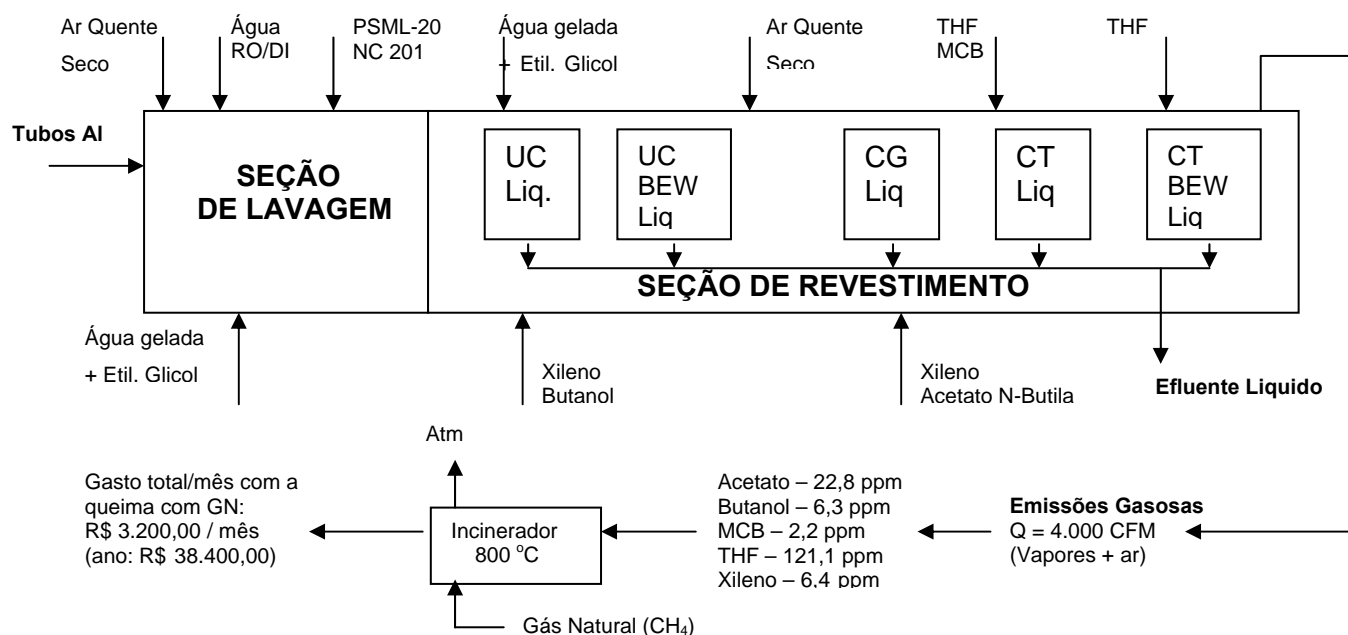


Figura 16 - Fluxo / "Lay Out" das instalações de produção de OPC.

As etapas do processo, baseadas na seqüência de revestimento dos tubos, são subdivididas em:

- UC – primeira camada de revestimento;
- CG – segunda camada de revestimento: geração de cargas elétricas;
- CT – terceira camada: cargas de transporte;
- BEW – etapa de limpeza das extremidades dos tubos, após a aplicação das camadas de revestimento.

Além das matérias-primas definidas acima, a relação abaixo descreve os insumos utilizados no processo que por sua vez são incorporados ao revestimento que permanece nos OPCs:

- 2 policarbonatos (PCZ 300 e PCZ 400);
- BHT (Cresol) – Tercil Butil Hidroxi Tolueno (Antioxidante);
- KP 340 (Silano);
- MDPS – Ac 18 – mTBD (Aminas);
- CIGaPc – OHGaPc – ROGaPc – Pigmentos (Ftalocianina de Gálio) – em degradação libera traços de CN - Cianeto;
- SiO₂ - Ajuda na difração para evitar defeito nó de madeira na cópia;
- TiO₂ – É para difratar a luz e evitar defeito na cópia chamado de “plywood”;
- PSML-20 e NC 201 - são detergentes utilizados na Seção A
- Resina Fenólica (Formaldeído como contaminante – 4.000 a 5.000 ppm);
- Resina Vinílica.

3.6.1 COVs Utilizados no Processo de OPC

Com a finalidade de um maior entendimento sobre os compostos orgânicos voláteis utilizados na solução para revestimento dos tubos fotorreceptores, é detalhado na tabela 10, as principais características desses compostos.

Tabela 10 – Características principais dos COVs utilizados no processo de OPC

Característica	THF	MCB	Acetato N-Butila	Butanol	Xileno
1- HODOC N° [29]	T00163	B000583	A00247	B03627	X00036
2- CAS N° [29]	109-99-9	108-90-7	123-86-4	78-92-2	95-47-6
3- Fórmula [30]	CH ₂ (CH ₂)CH ₂ O	C ₆ H ₅ Cl	CH ₃ CO ₂ (CH ₂) ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ CH ₂ CH ₂ O H	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂
4- Fórmula molecular [29]	C ₄ H ₈ O	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₁₂ O ₂	C ₄ H ₁₀ O	C ₈ H ₁₀
5- Nomenclatura [30]	Éter cíclico	Organo clorado aromático	Éster	Álcool alifático	Hidrocarboneto aromático
6- Peso molecular [30]	72,10	112,56	116,16	74,12	106,16
7- Forma e cor [30]	Liq. incolor	Liq. Inc.	Liq. incolor	Liq. incolor	Liq. inc.
8- Densidade [30]	0,888 ^{21/4}	1,107 ^{20/4}	0,882 ²⁰	0,810 ^{20/4}	0,881 ^{20/4}
9- Pto fusão - °C [30]	-65	-45,2	-76,3	-79,9	-25
10- Ponto de ebulição - °C [30]	65-66	132,1	125 ^{7/40}	117	144
11- Solubilidade em 100 partes [30] - água - álcool - éter	Sol. Sol. Sol.	Insol. Sol. α	0,049 ²⁰ α α	9 ¹⁵ α α	0,7 α α
12- Uso [31]	Solvente para altos polímeros, especialmente cloreto de polivinil	Fabricação de fenol, anilina, DDT, solvente para tintas	Não encontrado	Como solvente para gorduras, graxas, resinas, vernis, borrachas, etc.	Como solvente; matéria prima para produção de ácido benzóico, anidrido fitálico, fibra poliéster, etc.
13- Cuidados [31]	Destilação somente em presença de um agente redutor, como o sulfato ferroso; explosões por peróxido têm ocorrido. Irritante para a pele, olhos, mucosas. Narcótico em altas concentrações	Não encontrado	Não encontrado	Pode causar irritação da mucosa, pele e dor de cabeça	Pode ser narcótico em altas concentrações; toxicidade crônica não bem definida, mas é menos tóxico que o benzeno

Notas:

a) Sol. – solúvel;

b) Insol. – insolúvel;

c) α - muitíssimo solúvel;

d) as massas moleculares são baseadas nas massas atômicas de 1941;

e) as densidades são dadas para as temperaturas que se mencionam e usualmente em relação à densidade da água a 4 °C; por exemplo: 1,028^{95/4} é uma densidade de 1,028, a 95 °C, referida à da água a 4 °C. Omite-se a referência ao 4 quando não se tem certeza de que a densidade é relativa à temperatura de 4 °C ou à mesma temperatura que a substância;f) a solubilidade é dada em gramas da substância em 100g de solvente. No caso de gases, a solubilidade é expressa muitas vezes como 5¹⁰ cc, o que indica a solubilidade de 5 cc em 100g de solvente a 10 °C.

3.7 Dados de Produção

- Produção de OPC: 7.000 tubos/dia. (base de 270 dias/ano).

Sendo 1% de rejeito (US\$ 700.00/dia), que equivale a US\$ 190,000.00/ano.

Tem potencial de ter rejeito de US\$ 300,000.00/ano, no caso de aumento de produção.

Está sendo preparada uma alteração de projeto na Unidade de Fotorreceptores que possibilitará a ampliação de produção, podendo vir a ser duplicada a partir de 2004.

- Início de Operação da Unidade: Janeiro/2000.
- Vida útil do tubo fotorreceptor (em número de cópias): média de 20.000 cópias.
- Produção atual de OPC, na Xerox do Brasil: 1,8 milhões de unidades.

4. METODOLOGIA E RESULTADOS

A metodologia empregada na realização deste trabalho foi dividida em duas etapas, a primeira para a coleta de dados do processo em estudo, e a segunda etapa a realização de simulações no “software” ChemCAD 3.0, a partir dos dados coletados na primeira etapa.

Com o objetivo de demonstrar de modo prático a análise teórica desenvolvida neste trabalho, fez-se a opção de realizar uma simulação no método de absorção, seguida de destilação, para as emissões gasosas, e no método de destilação, para os efluentes líquidos. É importante esclarecer que o efluente líquido considerado nesta simulação é o efluente não clorado. Portanto, o efluente clorado não está sendo considerado nesta etapa do trabalho.

A partir dos dados coletados, foi possível apresentar os resultados decorrentes das respectivas simulações.

4.1 Dados do Processo

Para servir de base às informações utilizadas no “Software”, foi realizado um trabalho de acompanhamento do processo industrial da Unidade de Produção de OPC, durante um período de oito meses em 2002. Este trabalho possibilitou conhecer, através dos instrumentos de controle de processo, os quantitativos de COVs utilizados na solução, individualmente, bem como a vazão das emissões gasosas e dos efluentes líquidos gerados, a fim de permitir uma melhor avaliação sobre a seleção dos tipos de processos de recuperação e separação de COVs que seriam melhor aplicados neste estudo em especial.

4.2 Simulação dos Processos

A metodologia usada para estimar os parâmetros da torre tem neste trabalho o objetivo de identificar variáveis que permitam:

- a) determinar a eficiência de absorção dos gases, através da composição da corrente de topo de absorção;
- b) determinar variáveis de projeto para a estimativa econômica dos equipamentos, como exemplo, tipo de recheio da coluna de absorção, diâmetro da coluna de absorção, número de estágios e altura da coluna, número de estágios da destilação, acessórios, como bombas, aquecedores, condensadores, etc.

O modelo termodinâmico utilizado para este estudo de caso foi o UNIQUAQ - Teoria Quase Química Universal[40], o qual é aplicável a uma ampla variedade de misturas líquidas não eletrolíticas, contendo componentes polares e não polares, incluindo sistemas de miscibilidade parcial. Portanto, pela sua ampla aplicação em relação às substâncias e misturas existentes no processo e, conseqüentemente, pela disponibilidade de dados, foi escolhido o referido modelo termodinâmico para realizar as simulações que são apresentadas ao final deste capítulo.

A partir dos objetivos definidos acima, duas metodologias foram usadas para a estimativa destes parâmetros nos dois sistemas propostos:

1) recuperação do THF na corrente gasosa:

- a) cálculo do diâmetro através do método de Luh Tao para vazões de gás de 1.000 a 40.000 kg/dia, como mostra a figura 17, abaixo. A figura demonstra que o diâmetro da torre varia mais, significativamente, em função da vazão de ar, do que da vazão do solvente absorvedor;

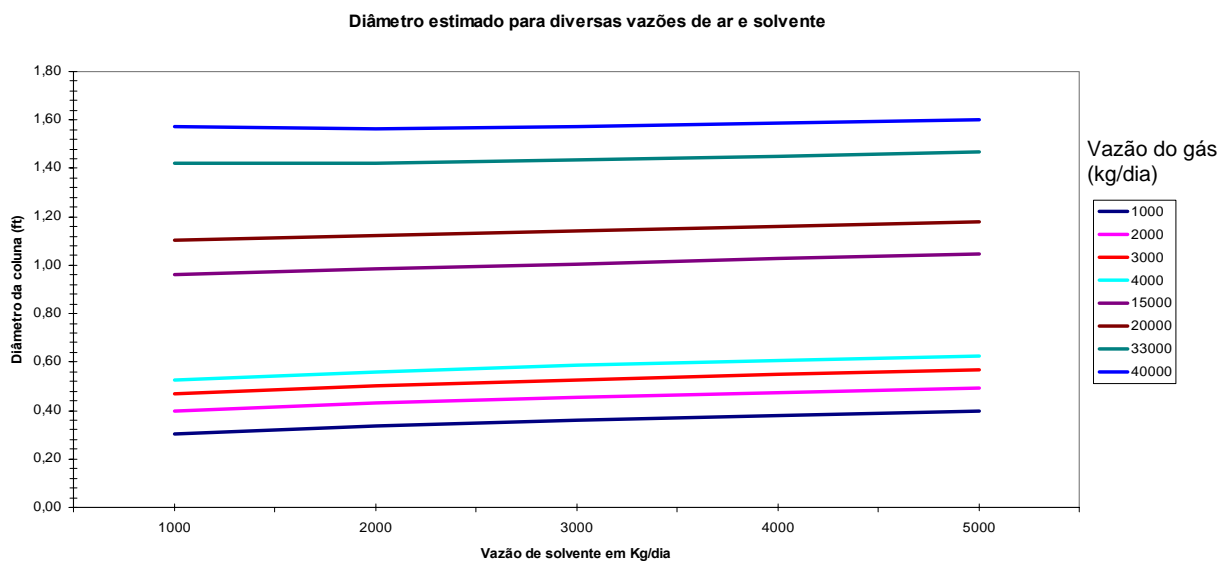


Figura 17 – Diâmetro estimado para diversas vazões de ar e solvente

- b) escolha do tipo de recheio estruturado Mellpac 250 Y, da Sulzer[41]. O referido recheio foi escolhido tendo como critério maior número de estágios teóricos por metro de recheio (NET/m), e, principalmente, pela melhor performance em relação à perda de carga;
- c) cálculo do NTS (Número Teórico de Estágios) de acordo com método do fabricante que se baseia no uso da volatilidade relativa para fazer uma estimativa do número de estágios;
- d) cálculo da altura do recheio e altura da coluna de acordo com o método do fabricante;
- e) definição do maior diâmetro obtido nos resultados calculados por Luh Tao;
- f) a partir do diâmetro e o número de estágios estimados foram feitas as simulações que analisavam a sensibilidade da coluna em relação à variação da vazão de ar;
- g) estimativa de uma Vazão L/V (líquido/vapor de 1,4 aproximadamente) que suprimisse a variação da vazão de ar;
- h) estimativa das composições das correntes para as faixas de vazão de ar definidas;
- i) simulação da absorção, seguida de destilação, conforme item 2, abaixo.

2) recuperação do THF na corrente líquida:

- a) definição dos componentes chaves e das frações molares dos componentes no topo e no fundo (“split key”);
- b) estimativa da relação R/R_{min} (refluxo/refluxo mínimo na destilação), definida como 1,1;
- c) simulação da destilação e estimativas das composições das correntes para as diversas cargas obtidas no fundo da absorvedora.

Observação: na metodologia usada para o processo de destilação, o módulo de destilação denominado de modelos simplificados (“short cut destillation”) usado pelo simulador utiliza a equação de Fenske para um número mínimo de estágios; a equação de Underwood, para refluxo mínimo; a correlação de Gilliland e a correlação de Fenske, para a estimativa de prato de carga. A descrição deste método poderá ser encontrada na referência bibliográfica.[32]

4.3 Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta os resultados e discussões decorrentes da pesquisa sobre os dados do processo e, especificamente, os resultados das simulações realizadas pelo “software” ChemCAD 3.0.

4.3.1 Dados coletados do processo

Um resumo da coleta de dados, no período considerado de 8 meses, é apresentado na tabela 11, onde se verifica o quantitativo dos solventes utilizado na produção de OPC.

Tabela 11 – Acompanhamento da quantidade de COVs na produção de OPC.[33]

Solvente	Uso	Qtde (kg)
Acetato	Solvente de Limpeza de CG	325,3
Acetato	Solvente de Adição de CG	1.031,0
Xileno	Solvente de Limpeza de CG	18,0
Xileno	Solvente de UC BEW	208,0
Xileno	Solvente de Adição de UC	130,9
Xileno	Solvente de Adição de CG	111,6
Butanol	Solvente de UC BEW	485,3
Butanol	Solvente de Adição de UC	170,9
MCB	Solvente de Adição de CT	102,8
THF	Solvente de Adição de CT	5.037,0
THF	Solvente de CT BEW	1.925,0
THF	Solvente de Limpeza de CT	1.100,9
Total		10.646,7

A partir dos valores da tabela 11, foi elaborada a tabela 12, apresentando a totalidade do quantitativo de solventes utilizados, porém dividido em solventes de adição, para uso na solução de revestimento dos tubos, solventes de limpeza dos equipamentos e de limpeza das extremidades dos tubos (BEW), depois de realizado o revestimento. A tabela, também, apresenta a composição percentual de contribuição de cada solvente, em cada uma das etapas consideradas. É possível evidenciar a expressiva participação do THF na composição da solução de revestimento do OPC.

Tabela 12 – Síntese do quantitativo de COVs nas etapas de produção de OPC.[33]

Uso Geral	Qtde (kg)	Composição Percentual				
		Acetato	Xileno	Butanol	MCB	THF
Solvente de Adição	6.584,2	15,7%	3,7%	2,6%	1,6%	76,5%
Solvente de Limpeza	1.444,2	22,5%	1,2%	0,0%	0,0%	76,2%
Solvente de BEW	2.618,3	0,0%	7,9%	18,5%	0,0%	73,5%

Durante o período de acompanhamento da produção, também foi feito o levantamento da vazão de evaporação dos solventes (emissão gasosa) durante as fases de produção. Na tabela 13, abaixo, pode ser verificado o valor de vazão mensal, em cada etapa e com a contribuição de cada tipo do solvente evaporado. Observa-se que o THF além de ter grande contribuição na mistura, possui um percentual elevado de evaporação.

Tabela 13 – Vazão de COVs devido a evaporação da emissão gasosa.[33]

Média Mensal de Evaporação	Vazão (kg/mês)					
	Geral	Acetato	Xileno	Butanol	MCB	THF
Evaporação Direta (Adição)	823,0	128,9	30,3	21,4	12,9	629,6
Evaporação Direta (BEW)	81,8	-	6,5	15,2	-	60,2
Evaporação Direta (Limpeza)	9,0	2,0	0,1	-	-	6,9
Composição Esperada Saída Gases	-----	14,3%	4,0%	4,0%	1,4%	76,2%
Total (kg/mês)	913,9	130,9	36,9	36,5	12,9	696,7

Acompanhamento semelhante foi realizado com os efluentes líquidos, gerados a partir do resíduo de solventes de adição, limpeza de equipamentos e de limpeza das extremidades dos tubos revestidos. Na tabela 14, verifica-se que a média mensal de descarte ainda possui uma grande contribuição do THF neste tipo de resíduo.

Tabela 14 – Vazão de COVs devido ao descarte do efluente líquido.[33]

Média Mensal de Descarte Líquido	Vazão (kg/mês)					
	Geral	Acetato	Xileno	Butanol	MCB	THF
Descarte Direto (Adição)	-	-	-	-	-	-
Descarte Direto (BEW)	171,5	38,6	2,1	-	-	130,7
Descarte Direto (Limpeza)	245,5	-	19,5	45,5	-	180,5
Composição Esperada Descarte Líquido	-----	9,3%	5,2%	10,9%	0,0%	74,6%
Total (kg/mês)	417,0	38,6	21,6	45,5	-	311,2

A tabela 15 a seguir, apresenta o cálculo da vazão mássica de ar utilizada para insuflar as salas de revestimento dos OPCs. A insuflação é feita através de ventiladores e tem por objetivo direcionar a mistura de ar mais solvente evaporados do processo, que permanece confinada nas respectivas salas, para os exaustores a fim de ser encaminhada para os dutos que a direciona para o incinerador.

Tabela 15 – Vazão mássica de ar de insuflação das salas de revestimento de OPC.[33]

CÁLCULO DA VAZÃO MÁSSICA DO AR	
Vazão Volumétrica de Ar	4.000,0 CFM
Pressão do Ar na Linha	-3,0 in H ₂ O
Temperatura do Ar na Linha	25,0 °C
R (constante universal dos gases)	0,082 atm.l/mol.K
Peso Molecular Médio do Ar	28,96 G
Vazão mássica de ar	7990,8 kg/h
Vazão mássica de ar	191.780 kg/dia

Na tabela 16, são apresentados os valores finais das vazões mássicas, diária e horária, da emissão gasosa e do efluente líquido, gerados no processo. São a partir dos valores de vazão mássica diária, que foram realizadas as simulações dos métodos de recuperação de COVs, no “software” disponibilizado.

Tabela 16– Vazões finais da emissão gasosa e do efluente líquido.[33]

Vazões Médias de Solventes	Acetato	Xileno	Butanol	MCB	THF
Vazão mássica diária (kg/d)	4,36	1,23	1,22	0,43	23,22
Vazão mássica horária (kg/h)	0,18	0,05	0,05	0,02	0,97
Efluente Média Solventes	Acetato	Xileno	Butanol	MCB	THF
Concentração (ppm)	22,8	6,4	6,3	2,2	121,1
Líquida - (kg/dia)	1,29	0,72	1,52	-	10,37

Analisando os dados coletados, observou-se que o THF é o solvente que tem uma maior participação na solução que é utilizada para revestimento do Tubo Fotorreceptor Orgânico. Portanto, foi decidido que na simulação o THF seria considerado como o solvente prioritário a ser recuperado e, posteriormente, separado, devido ao seu alto valor agregado. Portanto, a necessidade de obtenção de maiores informações do referido solvente podem ser verificadas no item 9.1 onde é apresentado um resumo sobre as propriedades físicas e químicas do THF e sobre os métodos de recuperação do referido COV, bem como se encontra anexada a este trabalho a FDS – Ficha dos Dados de Segurança do THF.

4.3.2 Simulação da Absorção

Como explicado anteriormente, o método de absorção foi escolhido como uma possibilidade alternativa para a recuperação do THF contido nas emissões gasosas. Foi encontrada na literatura técnica[29] a seguinte relação de solventes compatíveis com o THF e com os quais o mesmo não forma azeótropos:

- trans-1,2-Dichloroethylene;
- ethylene glycol;
- 2-nitropropane;
- isopropanol;

- tetrahydrofurfuryl alcohol;
- methyl borate;
- methanol/ethylene glycol;
- methanol/trimethyl borate;
- água.

A simulação foi realizada em um sistema, representado pelo diagrama de processo da figura 18 abaixo, constituído por uma torre absorvedora de leito contracorrente com recheio, com diâmetro interno de 500 mm, altura total da coluna de 7.200 mm, com NTS igual a 16 e número de seções igual a 1, e com temperatura ambiente e pressão de uma atm. Durante a simulação foram introduzindo-se os diversos solventes absorvedores com vazões variadas, entretanto neste trabalho se encontram demonstradas vazões que variam de 500 a 50.000 kg/dia do solvente, a depender da compatibilidade deste com os componentes da solução e, também, por esta faixa de vazão ter apresentado resultados significativos durante o desenvolvimento das simulações. A seguir está apresentado um diagrama de processo da figura 18.

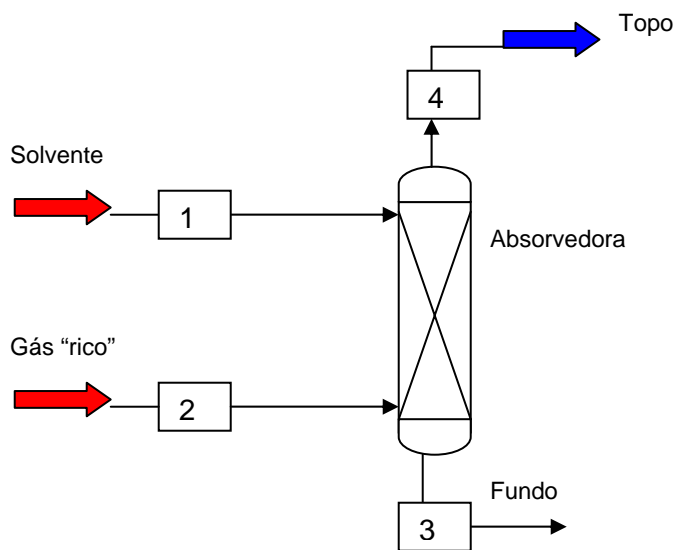


Figura 18 – Diagrama de processo para simulação do método de absorção

Utilizando na simulação apenas uma torre absorvedora, a fim de verificar o comportamento dos diversos solventes absorvedores com relação à recuperação do THF, e considerando que a vazão mássica diária de ar utilizada no processo de OPC é

de, aproximadamente, 191.780 kg/dia (4.000 CFM), e devido à mesma ter apresentado interferências na performance dos resultados das simulações da torre de absorção, foi considerado, inicialmente, um valor aproximado de 50.000 kg/dia (1.000 CFM = 47.945 Kg/dia) para dar prosseguimento às simulações. O valor de 50.000 kg/dia para a vazão mássica de ar foi atribuído devido à literatura técnica indicar alternativas que a partir da redução da distância do ponto de captação dos vapores, seja, também, reduzida a vazão de ar necessária para a mesma finalidade. Um ganho associado a esta alternativa poderá ser a necessidade de equipamentos para insuflar o ar no ambiente e a exaustão dos vapores decorrentes do processo, com menor capacidade e com a conseqüente redução de energia a ser consumida.

A figura 19 apresenta uma alternativa que poderá ser aplicada ao processo industrial, podendo até chegar a um valor bastante reduzido de vazão de ar, em decorrência de sua maior proximidade da fonte de captação, desde que sejam observadas as variáveis de processo, a fim de não interferirem na integridade do revestimento dos tubos fotorreceptores e, conseqüentemente, nos resultados da produção e qualidade intrínseca dos OPCs.

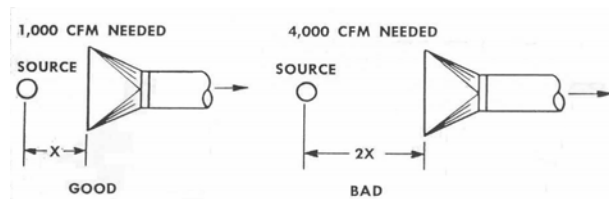


Figura 19 – Captação de vapores mais próxima da fonte

Cortesia ACGIH.[34]

“Deve-se colocar o captor tão próximo quanto possível da fonte contaminante, pois a vazão de ar para remover o contaminante varia com o quadrado da distância do captor à fonte”. [35] Colocar o exaustor para captação dos vapores o mais próximo possível da fonte de contaminantes, é uma possibilidade que está representada pela figura 19 acima, que demonstra se a distância do exaustor à fonte contaminante for reduzida pela metade, a vazão de ar no ambiente poderá ser reduzida em até 4 vezes, a fim de atingir o mesmo nível de eficácia no sistema de exaustão.

A alternativa, utilizada neste trabalho, que proporcionou considerar a redução do valor da vazão utilizada no ambiente, em conseqüência da redução da distância

entre o captor e a fonte contaminante, verificou-se em decorrência de se ter observado que a quantidade de massa de ar insuflada no ambiente impacta, consideravelmente, no resultado das simulações na torre absorvedora.

A Figura 20 apresenta-se como adequada para a captação de contaminantes ambientais, sendo neste caso o exaustor colocado diretamente na fonte. Esta alternativa visa uma melhoria no processo, no sentido de facilitar a captação dos vapores imediatamente lançados no ar ambiente, através de um sistema de exaustão que apresente uma melhor eficiência.

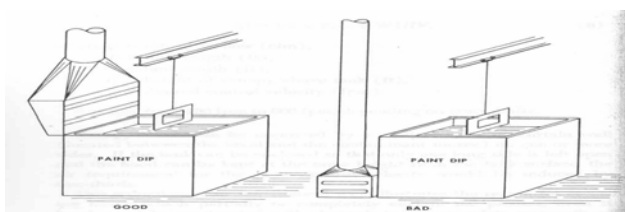


Figura 20 – Captação de vapores diretamente na fonte

Cortesia ACGIH [34]

Apesar das figuras 19 e 20 representarem a motivação para uma proposta de redução da vazão de ar na sala de revestimento dos OPCs, ainda assim foi pesquisado na literatura técnica uma maneira de calcular a vazão de ar necessária para permitir a captação dos vapores do processo, e ao mesmo tempo verificar se os referidos valores são considerados adequados. Utilizando, para o cálculo da vazão (Q), as variáveis: velocidade de captura (V_c), com variação de 15 a 30 m/min (49 a 98 fpm), para o tipo de tanque proposto na figura 20, área da seção do duto (S) e a distância do ponto de captação à boca do duto (x), verificou-se que o resultado se apresentou compatível, com relação aos valores utilizados nas simulações. A seguir é apresentada a fórmula utilizada para o cálculo da vazão de ar para a obtenção da velocidade de captação necessária: **$Q = 0,75(10x^2 + S) * V_c$** . [35]

Considerando como velocidade máxima de captura (V_c) 30 m/min (98 fpm), a seção transversal do duto (S) de 0,79 m² (8,50 ft²) e a distância do ponto de captação à boca do duto (x) de 0,1 m (0,328 ft), sendo que $x \leq 1,5 * d$ (diâmetro do duto = 1,1 m). Com este cálculo verificou-se que a vazão Q de ar necessária é igual a 704 cfm, próximo do valor de 1.000 cfm, conforme a figura 19, e que representa 33.753 kg/dia, logo uma vazão menor que a considerada na simulação, que foi de 50.000 kg/dia.

A seguir nas tabelas de nº 17 a 17H, estão demonstrados os resultados encontrados nas simulações realizadas apenas pelo método de absorção, utilizando como solvente absorvedor etileno-glicol, isopropanol, tetrahidrofurfuril e água (solventes disponíveis no simulador utilizado), com vazão variada e de melhor resultado para o determinado solvente, e considerando a vazão de ar de 50.000 kg/dia. É importante observar nas respectivas tabelas, que a saída pelo fundo da absorvedora é a fase líquida, portanto, a que se deseja observar, e a saída pelo topo é a fase gasosa.

Na tabela 17 com a simulação com 500 kg/dia de Etileno Glicol, observa-se na figura 21, que na corrente de fundo ocorreu absorção insignificante dos COVs associados ao solvente absorvedor. Portanto, quase que na totalidade os COVs saíram no topo da coluna absorvedora. Portanto, este é um resultado que não é interessante ao trabalho.

Tabela 17 – Resultado de simulação de torre de absorção com Etileno Glicol-500 kg/dia

Solvente de Absorção		Vazão mássica diária (kg/dia)		
Etileno Glicol		500		
Resultados da Absorção (kg/dia)				
Insumos	Entrada na Absorvedora	Saída Absorvedora		
		Fundo	%	Topo
THF	23,22	0,0846	0,36	23,1354
Xileno	1,23	0,0036	0,29	1,2264
MCB	0,43	0,0083	1,93	0,4217
Acetato de n-butila	4,36	0,0954	2,19	4,2646
Butanol	1,22	0,2770	22,70	0,9430
Ar	50.000	0,0024	0,00	50.000
Etileno Glicol	500	485,7657	97,15	14,2342

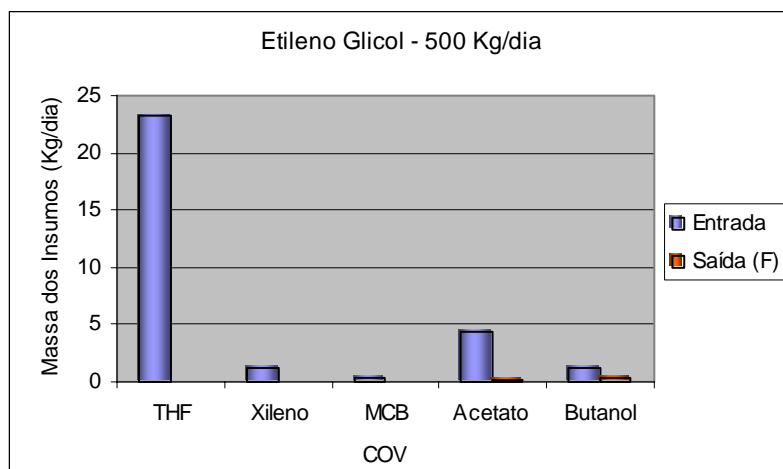


Figura 21 – Resultado de simulação da absorção com Etileno Glicol – 500 kg/dia

Na tabela 17A com a simulação com 10.000 kg/dia de Etileno Glicol, observa-se na figura 22, uma pequena melhora nos resultados na corrente de fundo da absorvedora, ocorrendo uma absorção de 40% de MCB, 46% de Acetato de n-butila e 100% do Butanol, associado ao solvente absorvedor. Entretanto, observa-se que o THF foi absorvido próximo de 8%. Portanto, nestas condições, o Etileno Glicol não se apresentou como uma opção para recuperação do THF.

Tabela 17A - Resultado de simulação de absorção com Etileno Glicol-10.000 kg/dia

Solvente de Absorção		Vazão mássica diária (kg/dia)		
Etileno Glicol		10.000		
Resultados da Absorção (kg/dia)				
Insumos	Entrada na Absorvedora	Saída Absorvedora		
		Fundo	%	Topo
THF	23,22	1,7415	7,50	21,4785
Xileno	1,23	0,0738	6,00	1,1562
MCB	0,43	0,1736	40,37	0,2564
Acetato de n-butila	4,36	2,0107	46,12	2,3493
Butanol	1,22	1,2200	100	0,0000
Ar	50.000	0,00	0,00	50.000
Etileno Glicol	10.000	9.986,6582	99,87	13,3418

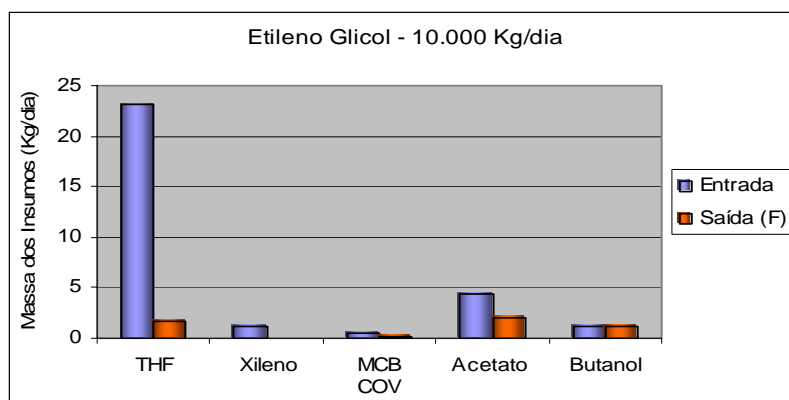


Figura 22 – Resultado de simulação da absorção com Etileno Glicol – 10.000 kg/dia

Na tabela 17B utilizando 10.000 kg/dia do Isopropanol na simulação, observa-se na figura 23, uma significativa melhora nos resultados na corrente de fundo da absorvedora, ocorrendo uma absorção de, aproximadamente, 59% do THF e 100% para os demais solventes da solução, associado ao solvente absorvedor. Portanto, é possível considerar que o Isopropanol, nestas condições, apresenta como regular a característica como solvente absorvedor para a recuperação do THF e excelente para os demais componentes. Todavia, uma quantidade significativa do Isopropanol e THF, é lançado para a atmosfera, junto com o ar, pelo topo da absorvedora.

Tabela 17B - Resultado de simulação de absorção com Isopropanol-10.000 kg/dia

Solvente de Absorção		Vazão mássica diária (kg/dia)		
Isopropanol		10.000		
Resultados da Absorção (kg/dia)				
Insumos	Entrada na Absorvedora	Saída Absorvedora		
		Fundo	%	Topo
THF	23,22	13,5521	58,36	9,6679
Xileno	1,23	1,2300	100	0,0000
MCB	0,43	0,4300	100	0,0000
Acetato de n-butila	4,36	4,3600	100	0,0000
Butanol	1,22	1,2200	100	0,0000
Ar	50.000	0,0695	0,00	49.999
Isopropanol	10.000	8.026,0694	80,26	1.973,9301

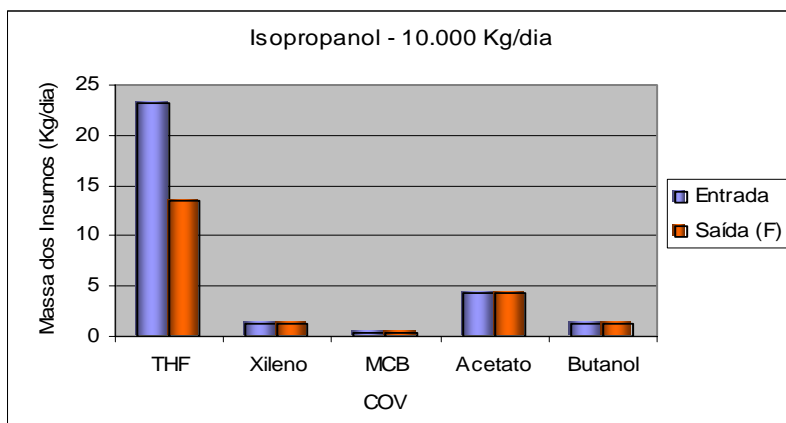


Figura 23 – Resultado de simulação da absorção com Isopropanol – 10.000 kg/dia

Na tabela 17C é utilizada na simulação 20.000 kg/dia do Isopropanol, observando-se na figura 24, ainda mais a capacidade de absorção deste solvente, obtendo como resultado na corrente de fundo da absorvedora uma absorção de 97% do THF e 100% para os demais solventes da solução. Portanto, fica mais uma vez comprovada a possibilidade do uso deste solvente na recuperação do THF e dos demais componentes da solução. Entretanto, apresenta o mesmo problema na simulação anterior, pois lança grande quantidade de Isopropanol pelo topo da coluna.

Tabela 17C - Resultado de simulação de absorção com Isopropanol-20.000 kg/dia

Solvente de Absorção		Vazão mássica diária (kg/dia)		
Isopropanol		20.000		
Resultados da Absorção (kg/dia)				
Insumos	Entrada na Absorvedora	Saída Absorvedora		
		Fundo	%	Topo
THF	23,22	22,5450	97,09	0,6750
Xileno	1,23	1,2300	100	0,0000
MCB	0,43	0,4300	100	0,0000
Acetato de n-butila	4,36	4,3600	100	0,0000
Butanol	1,22	1,2200	100	0,0000
Ar	50.000	0,1517	0,00	49.999,8466
Isopropanol	20.000	17.551,5145	87,76	2.448,4849

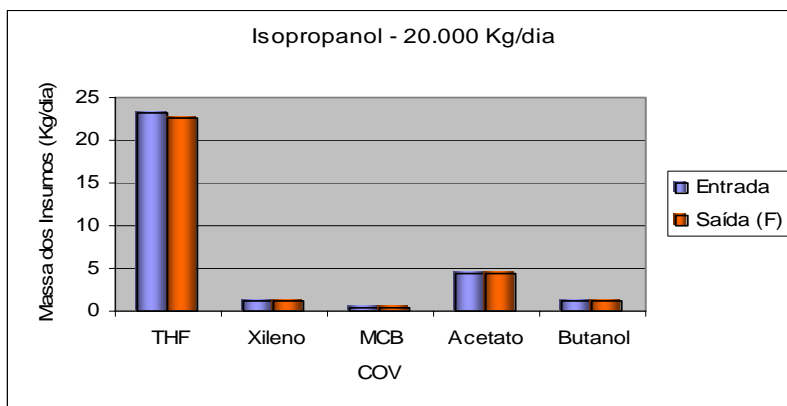


Figura 24 – Resultado de simulação da absorção com Isopropanol – 20.000 kg/dia

Na tabela 17D com a simulação com 500 kg/dia do solvente Tetrahidrofurfuril, observa-se na figura 25, situação semelhante ao Isopropanol (com 20.000 kg/dia), obtendo como resultado na corrente de fundo da absorvedora uma absorção de 100% do THF e dos demais solventes da solução. Entretanto verifica-se que uma parcela do solvente absorvedor sai junto com o ar, pelo topo da absorvedora. Todavia, é possível considerar o Tetrahidrofurfuril como um excelente solvente para a recuperação do THF e dos demais solventes, necessitando resolver a questão de parte do solvente sair pelo topo da coluna.

Tabela 17D - Resultado de simulação de absorção com Tretahidrofurfiril-500 kg/dia

Solvente de Absorção		Vazão mássica diária (kg/dia)		
Tetrahidrofurfuril		500		
Resultados da Absorção (kg/dia)				
Insumos	Entrada na Absorvedora	Saída Absorvedora		
		Fundo	%	Topo
THF	23,22	23,22	100	0,00
Xileno	1,23	1,23	100	0,00
MCB	0,43	0,43	100	0,00
Acetato de n-butila	4,36	4,36	100	0,00
Butanol	1,22	1,22	100	0,00
Ar	50.000	0,00	0,00	50.000
Tetrahidrofurfuril	500	317,96	63,59	182,04

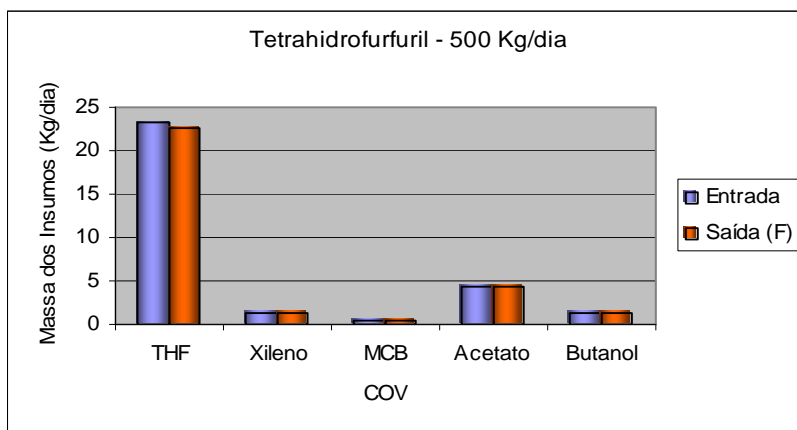


Figura 25 – Resultado de simulação da absorção com Tetrahidrofurfuril - 500 kg/dia

Na tabela 17E a simulação com 500 kg/dia de Água como solvente observa-se na figura 26, que não ocorreu a absorção dos componentes da solução pela corrente de fundo da absorvedora, e sim pelo topo, sendo arrastado junto com o ar. Verificando-se, ainda, que mais de 70% da água saiu pelo topo da coluna. Portanto, nas condições definidas nesta simulação, o resultado não apresenta boa caracterização para a recuperação do THF.

Tabela 17E - Resultado de simulação de absorção com Água-500 kg/dia

Solvente de Absorção	Vazão mássica diária (kg/dia)			
Água	500			
Resultados da Absorção (kg/dia)				
Insumos	Entrada na Absorvedora	Saída Absorvedora		
		Fundo	%	Topo
THF	23,22	0,0296	0,13	23,1904
Xileno	1,23	0,0000	0,00	1,2300
MCB	0,43	0,0005	0,12	0,4295
Acetato de n-butila	4,36	0,0039	0,09	4,3561
Butanol	1,22	0,0346	2,84	1,1854
Ar	50.000	0,0033	0,00	50.000
Água	500	132,6474	26,53	367,3526

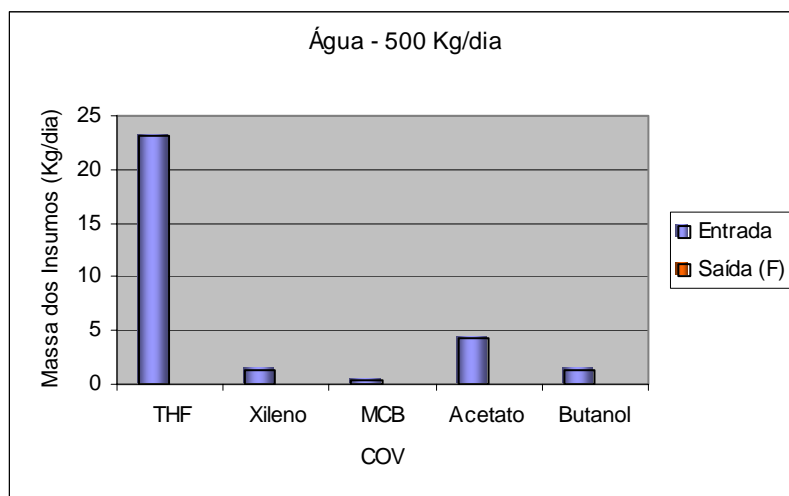


Figura 26 – Resultado de simulação da absorção com Água – 500 kg/dia

Na tabela 17F, com a simulação com 10.000 Kg/dia de água como solvente absorvedor observa-se na figura 27, uma sensível melhora na recuperação do Butanol, próximo ao 100% de absorção, e uma leve melhora para o THF, porém não significativa. Verificando-se, também, uma significativa redução no arraste da água junto com o ar, através do topo da coluna. É possível considerar como não relevante os resultados apresentados nesta simulação para a recuperação do THF.

Tabela 17F - Resultado de simulação de absorção com Água-10.000 kg/dia

Solvente de Absorção		Vazão mássica diária (kg/dia)		
Água		10.000		
Resultados da Absorção (kg/dia)				
Insumos	Entrada na Absorvedora	Saída Absorvedora		
		Fundo	%	Topo
THF	23,22	2,1125	9,10	21,1075
Xileno	1,23	0,0016	0,13	1,2284
MCB	0,43	0,0379	8,81	0,3921
Acetato de n-butila	4,36	0,2786	6,39	4,0814
Butanol	1,22	1,2188	99,90	0,0012
Ar	50.000	0,2360	0,00	49.999,7669
Água	10.000	9.483,0816	94,83	516,9182

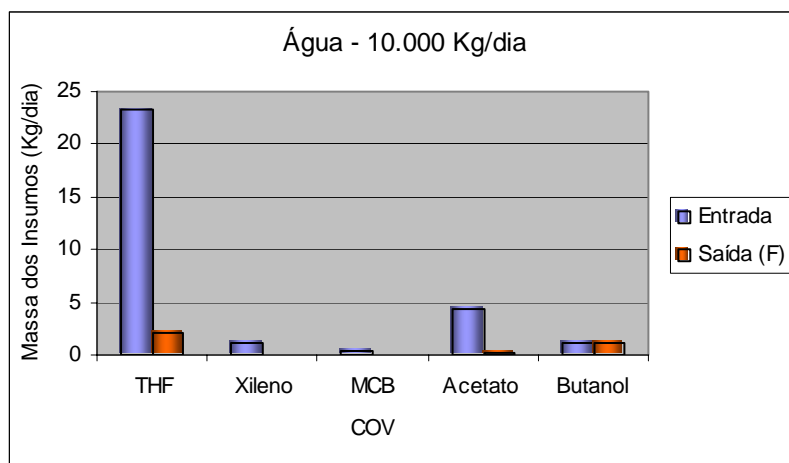


Figura 27 – Resultado de simulação da absorção com Água – 10.000 kg/dia

Na tabela 17G a simulação com 25.000 Kg/dia de água observa-se na figura 28, um contínuo processo de melhoria, como a recuperação do Butanol em 100% e um acréscimo na recuperação do THF para próximo de 23%, porém ainda considerada inexpressiva, para a finalidade deste trabalho.

Tabela 17G - Resultado de simulação de absorção com Água-25.000 kg/dia

Solvente de Absorção		Vazão mássica diária (kg/dia)		
Água		25.000		
Resultados da Absorção (kg/dia)				
Insumos	Entrada na Absorvedora	Saída Absorvedora		
		Fundo	%	Topo
THF	23,22	5,2125	22,45	18,0075
Xileno	1,23	0,0039	0,32	1,2261
MCB	0,43	0,00934	2,17	0,3366
Acetato de n-butila	4,36	0,6885	15,79	3,6715
Butanol	1,22	1,2200	100	0,0000
Ar	50.000	0,5944	0,00	49.999,4054
Água	25.000	24.232,0862	96,93	767,9133

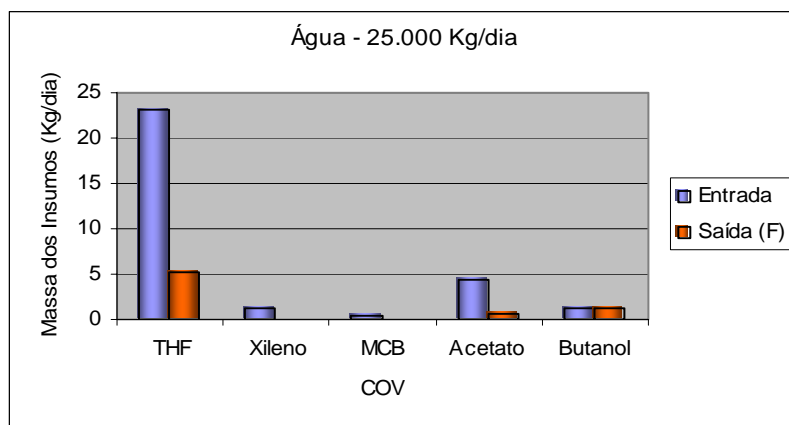


Figura 28 – Resultado de simulação da absorção com Água – 25.000 kg/dia

Na tabela 17H utilizando na simulação 50.000 kg/dia de água observa-se na figura 29, que a recuperação do THF vai assumindo valores crescentes, nesse caso próximo de 35%. Verifica-se, ainda, que o Acetato também vem apresentando elevação nos valores de recuperação (próximo de 25%) e o Butanol mantido nos 100%. Outro ponto importante a considerar é que com o aumento da massa de água utilizada, também se observa uma redução de seu arraste pelo topo junto com o ar, de mais de 73% para os 500 Kg/dia de água, para menor que 2% se a água utilizada for de 50.000 Kg/dia.

Tabela 17H - Resultado de simulação de absorção com Água-50.000 kg/dia

Solvente de Absorção	Vazão mássica diária (kg/dia)			
Água	50.000			
Resultados da Absorção (kg/dia)				
Insumos	Entrada na Absorvedora	Saída Absorvedora		
		Fundo	%	Topo
THF	23,22	8,0880	34,83	15,1320
Xileno	1,23	0,0064	0,52	1,2236
MCB	0,43	0,1413	32,86	0,2887
Acetato de n-butila	4,36	1,0651	24,43	3,2949
Butanol	1,22	1,2200	100	0,0000
Ar	50.000	1,0741	0,00	49.998,9270
Água	50.000	49.028,7780	98,06	971,2234

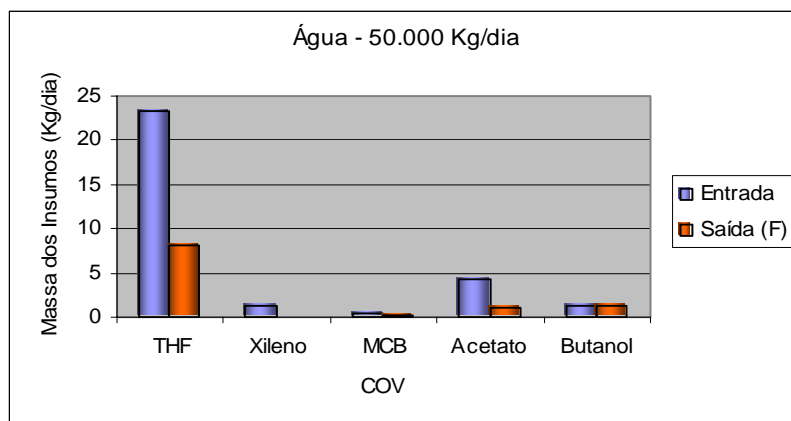


Figura 29 – Resultado de simulação da absorção com Água – 50.000 kg/dia

É possível observar que a simulação utilizando água como solvente foi realizada com várias possibilidades de massa variando de 500, 10.000, 25.000 e 50.000 kg/dia. Esse fato ocorreu devido ao interesse, neste trabalho, de se utilizar a água como o solvente absorvedor na coluna de absorção, por se tratar de um solvente menos agressivo ao meio ambiente. Entretanto, não foi esquecida a importância da água para usos mais nobres para a sociedade, ainda porque é de conhecimento da possibilidade da água, se contaminada, poder ser recuperada em sistema, por exemplo, de bioremediação.

A seguir, na figura 30 abaixo, é apresentada uma avaliação comparativa entre os resultados obtidos nas diversas vazões de água utilizada durante a simulação na absorvedora, mantendo a vazão de ar com 50.000 kg/dia misturado à solução, onde se pode observar que o único COV que apresentou performance significativa foi o Butanol. Ficando o THF com um resultado inexpressivo.

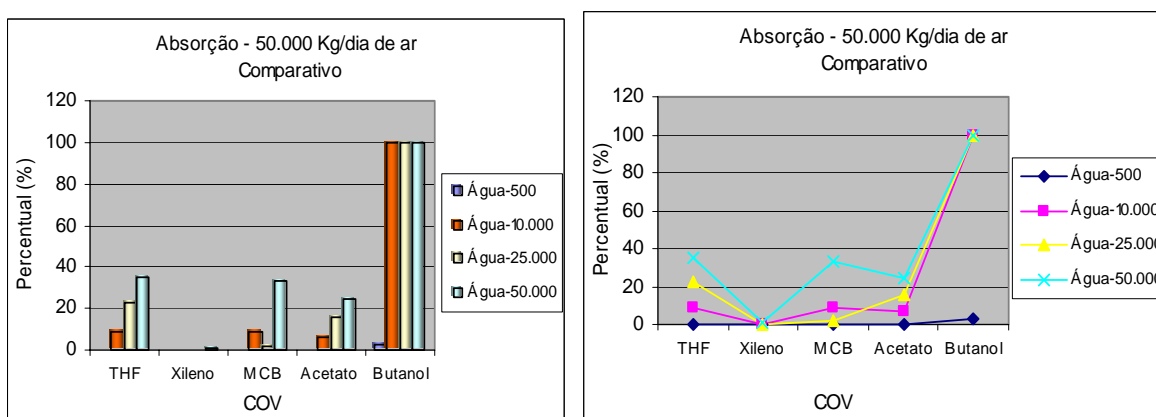


Figura 30 – Resultados comparativos de simulação da absorção com Água

Fazendo uma análise crítica a partir dos resultados encontrados na simulação com uma única torre absorvedora, e com a metodologia utilizada de se manter a vazão de ar fixa em 50.000 kg/dia, variando a massa do solvente absorvedor, não se observam resultados expressivos, no que diz respeito à recuperação do THF, principalmente com relação ao etileno glicol e a água como solventes absorvedores, apesar de em casos específicos como o isopropanol e tetrahidrofurfuril, se observar melhores resultados, apesar de serem identificadas situações de impactos negativos para o meio ambiente.

A partir desta análise, verificou-se a necessidade de se adotar uma metodologia que levasse em consideração a relação entre a quantidade de ar necessária para exaustão da emissão gasosa, bem como quantidade de solvente absorvedor capaz de absorver os componentes inseridos na fase gasosa. Para isso se estabeleceu um diagrama de processo para nova simulação, representado pela figura 31 abaixo, onde a emissão gasosa será simulada em uma torre absorvedora e logo em seguida utiliza-se uma torre destiladora.

4.3.3 Simulação da Absorção Seguida de Destilação

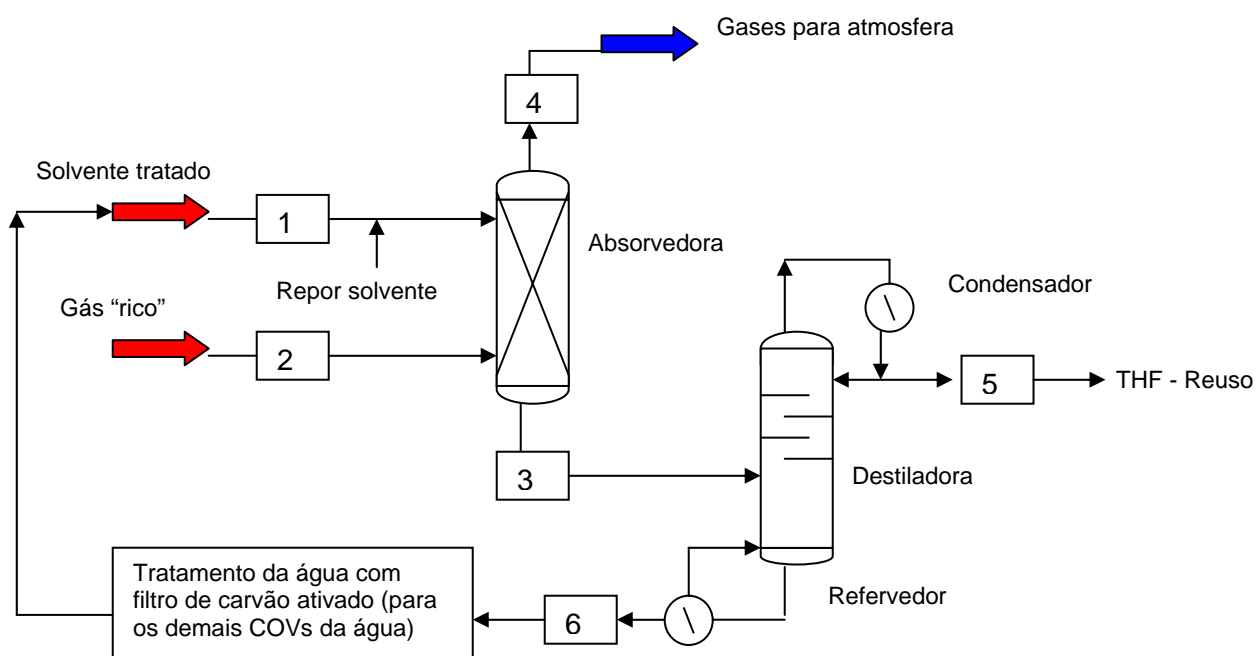


Figura 31 – Diagrama de processo para simulação da absorção seguida de destilação.

Neste novo cenário, duas hipóteses foram consideradas necessárias para a realização da nova simulação: 1) a relação L/V (líquido/vapor) na absorvedora, ou seja, a quantidade de solvente absorvedor em relação ao de ar fosse de, aproximadamente, 1,4, relação considerada como boa prática de engenharia, para assegurar um processo de absorção mais eficaz; 2) a relação R/Rmin (refluxo/refluxo mínimo), na destiladora, fosse de 1,1, a fim de garantir que a destiladora desempenhasse a sua função de maneira adequada. Com essas considerações e mantendo a premissa que a vazão de ar é uma variável crítica para o resultado da simulação, alguns cálculos de vazão de ar foram considerados para a simulação.

Para a quantidade de ar a ser utilizada na simulação foi considerada a figura 20 como uma possibilidade, pois na literatura consultada verificou-se que o valor da vazão necessária é selecionado em relação à área de tanque e da velocidade de controle mínima necessária à exaustão do contaminante volátil. Portanto, de acordo com as características e dimensões do tanque (comprimento-L e largura-W), necessárias para realizar o banho de revestimento dos OPCs, obedecendo uma relação de W/L igual a 1,0, e a velocidade de controle de 15 m/min (490 fpm), considerada padrão, é obtida uma vazão Q (tabelado) de 100 cfm (4.794 kg/dia).[35]

Uma outra análise foi feita para o mesmo exemplo, utilizando a fórmula de vazão $Q = 0,75(10x^2 + S) * V_c$ [35], considerando o captor ligado ao tanque, neste caso o valor de “x” igual a zero. Logo a velocidade de controle pode continuar sendo o valor mínimo de 15 m/min (49 fpm) e mantida a área do duto de 0,79 m² (8,50 ft²), será obtida uma vazão Q de 312 cfm (14.960 kg/dia). Sendo a velocidade de controle o valor máximo de 30 m/min (98 fpm), (exemplo da página 97), o resultado da vazão Q é de 704 cfm (33.753 kg/dia). Foi considerada, também, a vazão de ar a partir da figura 18, que define a vazão de 1.000 cfm (47.945 kg/dia), como um bom parâmetro para a exaustão de ar ambiente.

A partir do valor das vazões de ar considerado acima ser de 4.794, 14.960, 33.753 e 47.945 kg/dia, foram realizadas simulações com valores na mesma ordem de grandeza, como 40.000, 33.000, 15.000, 5.000 e 3.000 kg/dia, buscando guardar a mesma relação entre a distância do captor à fonte de contaminante, e os valores encontrados a partir dos cálculos realizados com a fórmula acima. Sendo que o menor

valor para a vazão de ar, encontrado na literatura, dependendo das dimensões do tanque e da velocidade de controle, poderá ser de 75 cfm (3.595 kg/dia).

A seguir nas tabelas de nº 18 a 18D, estão demonstrados os resultados encontrados nas simulações realizadas pelo método de absorção seguido do método de destilação, utilizando como solvente absorvedor apenas a água, nas vazões consideradas acima, porém guardando a relação com a vazão de ar (L/V) na absorvedora de 1,4, em média. É importante observar nas respectivas tabelas, que a saída pelo fundo da destiladora é a fase líquida (água + COV), e a saída pelo topo é a fase gasosa (THF), a que se pretende observar. Demais componentes, a exemplo do ar, grande parte saiu pelo topo da absorvedora.

Na tabela 18 a simulação com 64.680 kg/dia de água como solvente e 40.000 kg/dia de ar, na figura 32 resultou como saída pelo topo da destiladora uma recuperação de 75% de THF, sendo que junto com o THF saiu, proporcionalmente, 7% de Acetato, representando assim 93% de pureza para o THF. Pelo fundo da destiladora saiu 1% e no topo da absorvedora saiu 24% de THF, o que demonstra que 25% do THF não foi recuperado para reuso na própria instalação. Portanto, este resultado foi considerado menos eficaz.

Tabela 18 – Resultado de simulação de absorção/destilação com Água-64.680 kg/dia

Solvente de Absorção		Vazão mássica diária (kg/dia)		
Água		64.680 (Ent. 1 – Absorvedora)		
Vazão de ar – 40.000 kg/dia		L/V – 1,6		
Resultados da Absorção / Destilação (kg/dia)				
Insumos	Entrada na Absorvedora-2	Saída na Destiladora		
		Fundo-6	Topo-5	%
THF	23,38	0,18	17,44	75
Xileno*	0,00	0,00	0,00	0
MCB	0,48	0,47	0,00	0
Acetato de n-butila	4,32	0,03	1,29	29,8
Butanol	1,20	1,15	0,01	0,83
Ar	40.000	0,00	1,80	0,00
Água	64.680	64.287	21,60	0,03

* No simulador utilizado neste trabalho não possuía os dados de equilíbrio termodinâmicos do Xileno, para a absorção. Numa análise preliminar verificou-se que este fato não interferiu nas variáveis de projeto.

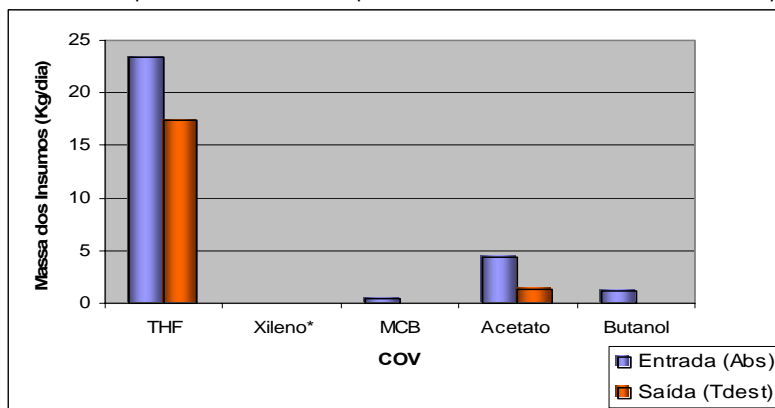


Figura 32 – Resultado de simulação da absorção/destilação – 64.680 kg/dia Água

Considerando na tabela 18A a simulação com 46.200 kg/dia de água e 33.000 Kg/dia de ar entrando na absorvedora, na figura 33 resultou em 78% de recuperação do THF, que ainda incorporou 6% de acetato, ficando, portanto com 94% de pureza. Pelo fundo da destiladora saiu 1% e pelo topo da absorvedora saiu 21% de THF, logo 23% do THF não foi recuperado para reuso na própria instalação. Sendo assim ainda pode ser considerado como um resultado pouco eficaz.

Tabela 18A - Resultado de simulação de absorção/destilação com Água-46.200 kg/dia

Solvente de Absorção	Vazão mássica diária (kg/dia)			
Água	46.200 (Ent. 1 – Absorvedora)			
Vazão de ar – 33.000 Kg/dia	L/V – 1,4			
Resultados da Absorção / Destilação (kg/dia)				
Insumos	Entrada na Absorvedora-2	Saída na Destiladora		
		Fundo-6	Topo-5	%
THF	23,38	0,18	18,15	78
Xileno*	0,00	0,00	0,00	0
MCB	0,48	0,47	0,01	0
Acetato de n-butila	4,32	0,03	1,16	27
Butanol	1,20	1,15	0,01	0,83
Ar	33.000	0,00	1,30	0,00
Água	46.200	45.880	13,60	0,03

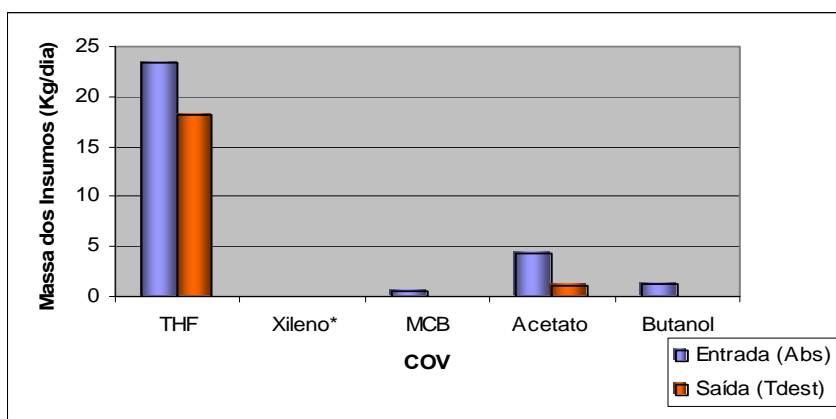


Figura 33 – Resultados de simulação da absorção/destilação – 46.200 kg/dia Água

Na tabela 18B, é verificado que a simulação utilizando 21.000 kg/dia de água e 15.000 kg/dia de ar, na figura 34 resultou em 71% de THF recuperado após a destiladora, sendo que 12% de Acetato foi incorporado ao THF, resultando em 88% de pureza do solvente. Apesar de apresentar, na entrada da absorvedora, vazões de água e de ar menores que os dois exemplos anteriores, o resultado mostrou-se muito pouco eficaz.

Tabela 18B - Resultado de simulação de absorção/destilação com Água-21.000 kg/dia

Solvente de Absorção		Vazão mássica diária (kg/dia)		
Água		21.000 (Ent. 1 – Absorvedora)		
Vazão de ar – 15.000 Kg/dia		L/V – 1,4		
Resultados da Absorção / Destilação (kg/dia)				
Insumos	Entrada na Absorvedora-2	Saída na Destiladora		
		Fundo-6	Topo-5	%
THF	23,38	0,17	16,61	71
Xileno*	0,00	0,00	0,00	0,00
MCB	0,48	0,48	0,00	0,00
Acetato de n-butila	4,32	0,04	2,00	46
Butanol	1,20	1,19	0,01	0,83
Ar	15.000	0,00	0,59	0,00
Água	21.000	20.852	4,73	0,02

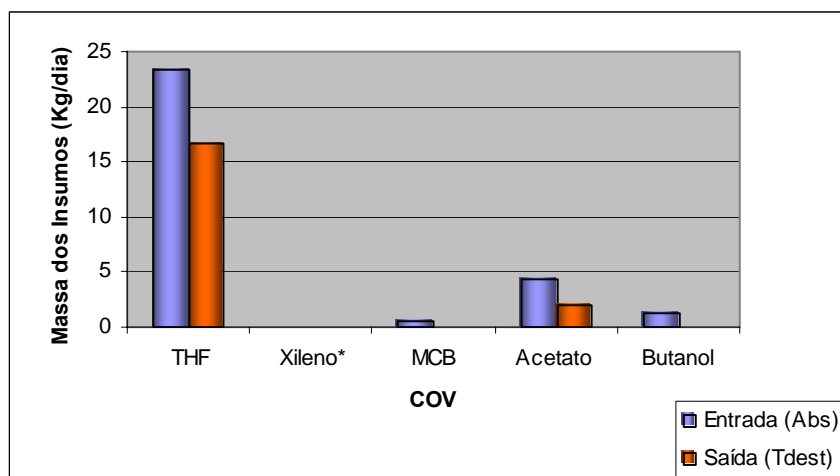


Figura 34 – Resultado de simulação da absorção/destilação – 21.000 kg/dia Água

Com os valores da tabela 18C, a simulação utilizando 7.000 Kg/dia de água e 5.000 Kg/dia de ar, na figura 35 obteve como saída pelo topo da destiladora 96,5% de THF recuperado, sendo 9% de Acetato misturado, resultando em uma pureza de 91% para o THF. Esta simulação se mostrou com um resultado eficaz.

Tabela 18C - Resultado de simulação de absorção/destilação com Água-7.000 kg/dia

Solvente de Absorção		Vazão mássica diária (kg/dia)		
Água		7.000 (Ent. 1 – Absorvedora)		
Vazão de ar – 5.000 Kg/dia		L/V – 1,4		
Resultados da Absorção / Destilação (kg/dia)				
Insumos	Entrada na Absorvedora-2	Saída na Destiladora		
		Fundo-6	Topo-5	%
THF	23,38	0,23	22,56	96,5
Xileno*	0,00	0,00	0,00	0,00
MCB	0,48	0,48	0,00	0,00
Acetato de n-butila	4,32	0,04	2,00	46
Butanol	1,20	1,19	0,01	0,83
Ar	5.000	0,00	1,30	0,01
Água	7.000	6.978	0,43	0,02

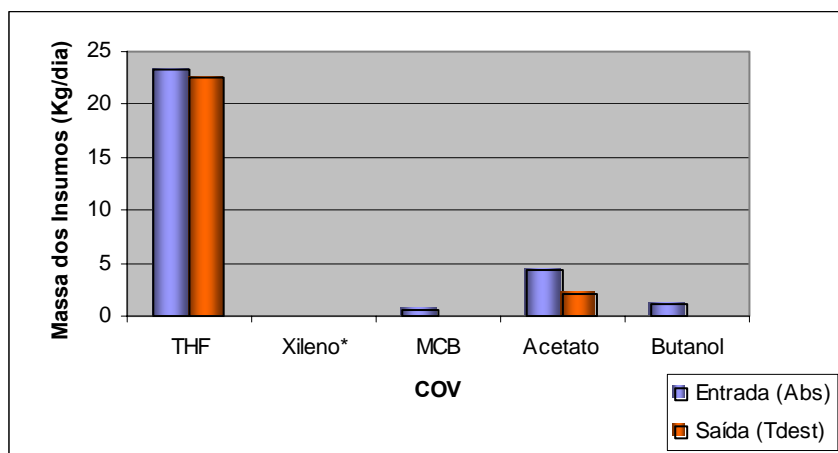


Figura 35 – Resultado de simulação da absorção/destilação – 7.000 kg/dia Água

Na tabela 18D, a simulação utilizando 4.200 Kg/dia de água e 3.000 Kg/dia de ar, na figura 36 obteve como saída pelo topo da destiladora 97,5% de THF recuperado, sendo 9% de Acetato misturado, resultando em uma pureza de 91% para o THF. Esta simulação se mostrou com um resultado eficaz, semelhante ao caso anterior.

Tabela 18D - Resultado de simulação de absorção/destilação com Água-4.200 kg/dia

Solvente de Absorção		Vazão mássica diária (kg/dia)		
Água		4.200 (Ent. 1 – Absorvedora)		
Vazão de ar – 3.000 Kg/dia		L/V – 1,4		
Resultados da Absorção / Destilação (kg/dia)				
Insumos	Entrada na Absorvedora-2	Saída na Destiladora		
		Fundo-6	Topo-5	%
THF	23,38	0,23	22,81	97,5
Xileno*	0,00	0,00	0,00	0,00
MCB	0,48	0,48	0,00	0,00
Acetato de n-butila	4,32	0,04	1,98	46
Butanol	1,20	1,19	0,01	0,83
Ar	5.000	0,00	0,26	0,01
Água	4.200	4.187	0,74	0,02

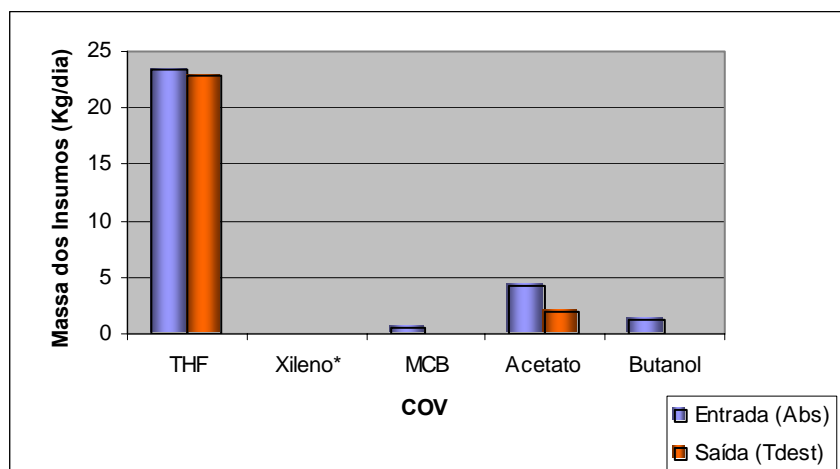


Figura 36 – Resultado de simulação da absorção/destilação – 4.200 kg/dia Água

Foram ainda realizadas as simulações com a utilização de vazão de 2.800 Kg/dia de água e 2.000 Kg/dia de ar, bem como 1.400 Kg/dia de água e 1.000 Kg/dia de ar, mantendo a mesma relação L/V de 1,4. Nesta simulação, verificou-se um resultado de 98% e 99%, respectivamente, de THF recuperado, conforme demonstrado na figura 37 a seguir. Entretanto, pelo fato dos valores das vazões de ar não terem sido encontrado através de cálculos ou em tabelas, foram colocados apenas como demonstração.

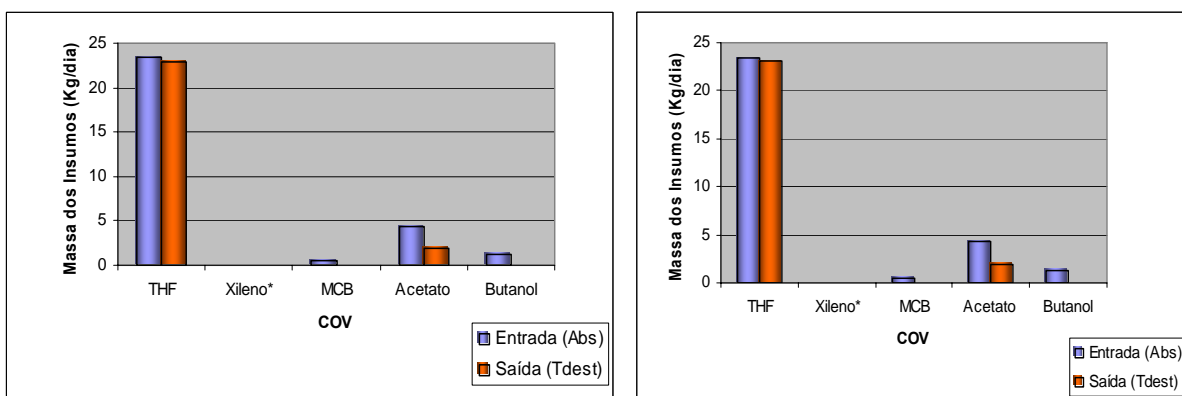


Figura 37 – Resultado de simulação da absorção/destilação – 2.800/1.400 kg/dia Água

É importante comentar que durante as simulações no método de absorção a vazão de ar, utilizada para insuflar as salas de revestimento, tem uma forte influência nos resultados das simulações. Observa-se que, quanto menor a vazão de ar, melhores

são os resultados com relação à separação dos compostos da solução e, conseqüentemente, da própria recuperação do THF. O que se nota, também, é que fração do Acetato é incorporada ao THF, diferentemente dos demais componentes da mistura que, praticamente, saem pelo fundo da destiladora junto com a água. Um aspecto importante verificado é que, praticamente, todo o ar sai pelo topo da absorvedora, e a água sai pelo fundo da destiladora.

Outro fato a considerar, é a necessidade de repor água no sistema para manter a vazão estabelecida para a absorvedora. Portanto, é necessário que a água misturada com os COVs, que sai pelo fundo da destiladora, seja tratada antes de ser re-introduzida na absorvedora. O tratamento da água poderá ser feito através da instalação de filtros de carvão ativado. “Compostos orgânicos podem ser removidos facilmente, através da técnica de filtração por carvão ativado”.[37]

4.3.4 Simulação da Destilação

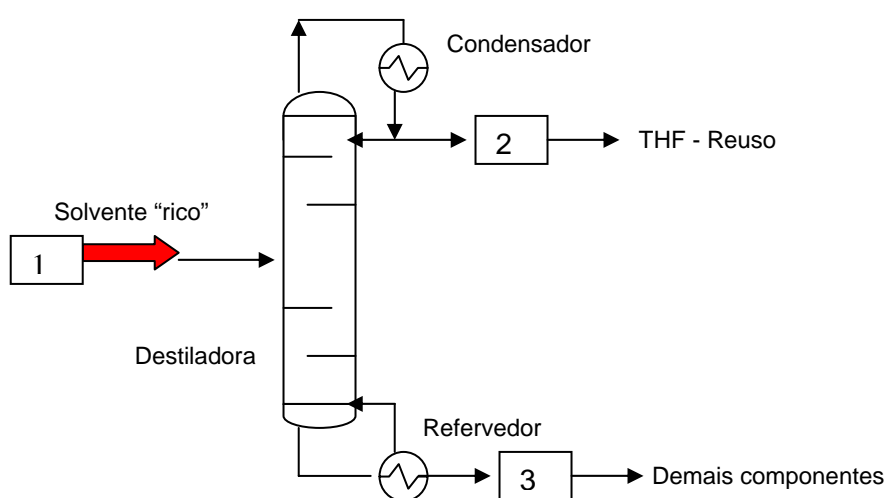


Figura 38 – Diagrama de processo para simulação de Destilação

Tendo em vista a produção de OPC gerar, além das emissões gasosas, o efluente líquido, a partir das etapas de limpeza das extremidades dos tubos após o revestimento (BEW) e da limpeza em geral dos equipamentos que compõem o sistema, quando da mudança de solução para novo produto, o efluente líquido clorado é enviado

para queima em incinerador líquido na Cetrel, e o efluente líquido não clorado é enviado para a PiroSol. Este estudo de caso propõe que o efluente líquido clorado seja enviado para a PiroSol, que vem estudando possibilidade do uso desta solução em seu processo industrial. Todavia, o THF do efluente líquido não clorado seja separado por destilação. Portanto, foi realizada uma simulação em uma torre de destilação no ChemCAD 3.0, que pode ser verificada na figura 38, acima.

Como entrada da torre de destilação foi colocado o efluente líquido não clorado (conforme explicação anterior) gerado no processo. É importante observar que nesta simulação não foi considerada a presença da vazão de ar, que é verificada na simulação com o método de absorção, pelo fato de o efluente líquido ser captado na etapa de limpeza e manutenção do sistema, quando todo o processo se encontra parado para intervenções.

Os resultados são mostrados na tabela 18 abaixo. A característica da torre de destilação simulada possui número mínimo de oito estágios, a carga está na temperatura ambiente e a uma pressão média de 1 atm. Na simulação foi considerada a condensação total e um refeedor comum.

A partir dos resultados verificados na simulação do processo de destilação, pode-se observar na tabela 19 que o THF se comportou como componente mais leve (99% saiu pelo topo), e os demais (Xileno e Acetato – 100% e Butanol – 99%), saíram pelo fundo da torre.

Tabela 19 – Resultado de simulação de torre de destilação

Solventes	Corrente de Entrada-1 (kg/dia)	Corrente de Saída (kg/dia)			
		Fundo 3	%	Topo 2	%
THF	11,00	0,11	1,00	10,89	99,00
Xileno	0,72	0,72	100	0,00	0,00
Acetato N-Butila	1,20	1,20	100	0,00	0,00
Butanol	1,50	1,50	99	0,02	1,00

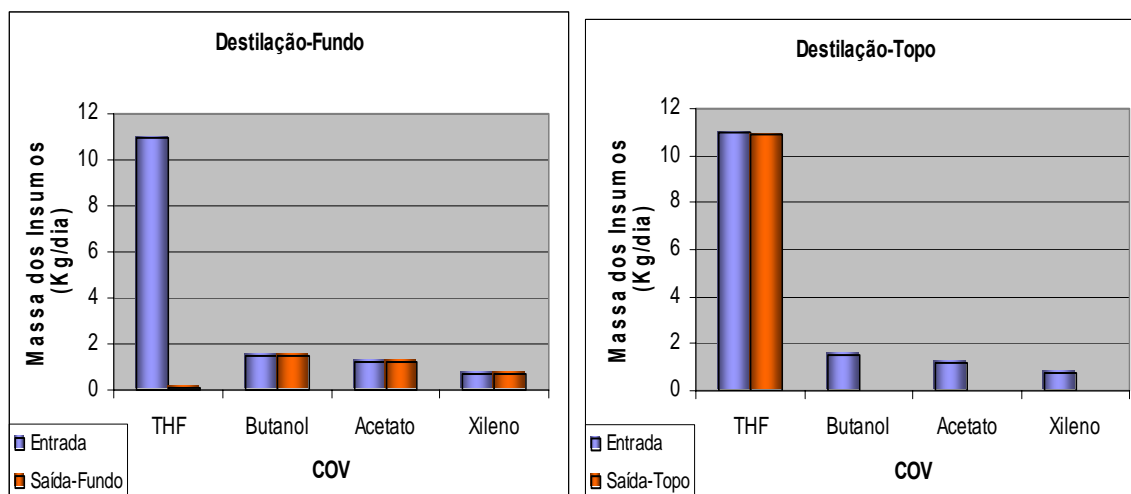


Figura 39 – Resultado de simulação da destilação do efluente líquido

Portanto, a partir da demonstração dos resultados dos gráficos, a destilação é um método que poderá ser utilizado para separar o THF dos demais componentes contidos no efluente, o que permitirá o seu reuso no processo. A proposta é que o efluente, depois de acumulado, seja destilado na mesma coluna, durante a fase de manutenção da Seção de Revestimento.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este capítulo procura demonstrar as análises realizadas na visão econômica e ambiental, a fim de fortalecer o conceito de viabilidade deste estudo de caso, demonstrando, principalmente, que a implementação de alternativas ao processo de incineração poderá obter resultados ambientais e econômicos de curto a médio prazos.

Abaixo, segue a demonstração de uma análise preliminar sobre a viabilidade econômica e ambiental deste estudo de caso.

5.1 Análise Preliminar de Viabilidade Econômica

Considerando os possíveis ganhos advindos da eliminação do uso do Incinerador e do reuso do THF no próprio processo, é possível fazer as ponderações abaixo:

- Eliminação do gás natural utilizado na queima das emissões gasosas no Incinerador (R\$ 38.400/ano)
- Redução da despesa com a Cetrel, onde é incinerada parte do efluente líquido gerado (R\$ 7.232/ano)
- Reuso do(s) solvente(s) no processo de fabricação de OPC
 - Exemplo: usando o THF como parâmetro
 - Descarte: 33,59 kg/dia (23,22 Kg/dia: emissão + 10,37 kg/dia: efluente)
 - Custo: US\$ 5,43/kg
 - Total: US\$ 182,39/dia (considerando o valor de US\$ 1 = R\$ 3,00)
 - Total: R\$ 547,17/dia = R\$ 16.415/mês = R\$ 196.981,20/ano
 - **Total geral = 196.981,20 + 38.400,00 + 7.232,00 = R\$ 242.613,20/ano**

As tabelas 20 e 21 a seguir apresentam o investimento estimado para a aquisição e a montagem dos equipamentos e acessórios definidos na Figura 31 (item 5.3.4) e o tempo de retorno do investimento estimado, respectivamente.

Tabela 20 – Investimento estimado para aquisição e montagem dos equipamentos

Equipamento	Custo estimado (R\$)	Observações
Absorvedora (Inox 304-L)	20.000	Peso: 800 Kgf
Destiladora (Inox 304-L)	15.000	Peso: 600 Kgf
Condensador (Inox 304-L)	10.000	Peso: 400 Kgf
Refrigerador (Inox 304-L)	10.000	Peso: 400 Kgf
Sub-total (St-1)	55.000	-
Tubulações e Conexões	22.000	40% x St-1
Válvulas de bloqueio	22.000	40% x St-1
Instrumentação e PSVs	33.000	60% x St-1
Obras civis	30.000	
Montagem eletromecânica	30.000	
Projeto de detalhamento	15.000	

Resumo:

Item	Custo estimado (R\$)	%
Projeto	15.000	7
Equipamentos e Materiais	132.000	64
Construção e Montagem	60.000	29
TOTAL	207.000,00	100

Nota: Devido os custos serem uma estimativa*, podem apresentar uma variação de, aproximadamente, 30% para mais ou para menos.

Tabela 21 – Tempo de retorno do investimento estimado

Investimento estimado	Ganho na recuperação do THF	Tempo de retorno
R\$ 207.000,00 (A)	R\$ 242.613,20/ano (B)	(A) / (B)
Tempo de retorno do investimento	0,853 x 12 = 10, 24 meses.	

* valores estimados por empresa de Engenharia. Por não haver um projeto básico, os valores foram estimados a partir da experiência dos profissionais.

Comparando o investimento estimado na instalação de equipamentos para o método de absorção, de R\$ 207.000, conforme tabela 20 acima, e para o método de adsorção, de R\$ 217.000 (com referência ao esquema do processo da figura 4, do item 3.5.2.2, utilizado pela BASF) e, semelhantemente ao método de absorção, os valores foram estimados por empresa de Engenharia a partir de experiência dos profissionais da área de projetos. Refazendo o cálculo de tempo de retorno do investimento, para o método de adsorção, encontra-se o seguinte resultado: $217.000 / 242.613,20 = 0,894 \times 12 = 10,73$ meses. Com a diferença entre o tempo de retorno do investimento da adsorção com o da absorção, é obtido o valor de 0,49. Portanto, a diferença do tempo de retorno do investimento entre os dois métodos é de apenas 6 (seis) meses, com uma diferença de valor de apenas R\$ 10.000.

A partir dos valores apresentados acima, é possível concluir que com relação ao investimento a ser aplicado, bem como com o tempo de retorno do referido investimento, para qualquer um dos respectivos métodos, verifica-se que a diferença não é significativa. Portanto, uma decisão para escolher o melhor método a ser aplicado para este estudo de caso, deverá se basear em outros critérios, preferencialmente os critérios técnicos.

5.2 Aspectos Ambientais

No que diz respeito aos aspectos ambientais, é importante levar em consideração as seguintes propostas:

- Instalação de Unidade de pequeno porte para recuperação e separação dos solventes (emissão gasosa e efluente líquido);
- Após estudo preliminar realizado, nota-se que existe a possibilidade de retorno financeiro (em médio prazo), no caso de ser implementada a recuperação dos solventes por absorção e posterior separação, por destilação;
- O foco do Projeto de Dissertação é a recuperação para reuso no próprio processo, pelo menos do THF, uma vez que é o solvente em maior volume (relação 8:1), maior custo para aquisição e maior valor agregado.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho mostrou que é possível a recuperação dos compostos orgânicos voláteis presentes na emissão gasosa inerente do processo de produção de tubos fotorreceptores, caso estudado nesta dissertação. Vários processos foram identificados para atingir esta finalidade, inclusive alguns já disponíveis comercialmente, que não foram aprofundados no presente trabalho, exatamente por já terem demonstrado sua viabilidade.

Utilizando-se os critérios de maior custo e maior quantidade utilizada no processo, foi decidida a recuperação prioritária do composto tetrahydrofurano (THF), em relação aos demais COVs.

No que diz respeito ao método de adsorção, é de conhecimento através da literatura, que o seu uso é bastante difundido pela sua praticidade e viabilidade técnica, daí a ser um método muito utilizado comercialmente e com bons resultados práticos.

Durante a realização de pesquisa deste trabalho, foram identificados dois exemplos práticos da aplicação deste método na recuperação de COVs, para reuso nos respectivos processos operacionais. Um dos exemplos foi verificado na empresa Day Brasil, fabricante de blanquetas, a qual tinha todo o solvente utilizado no processo solto na atmosfera, e que depois de implementado o sistema de adsorção, foi possível a recuperação e reuso do solvente, reduzindo, desta forma, os custos de fabricação e obtenção da melhoria da qualidade do meio ambiente.

O segundo exemplo prático evidenciado, foi a utilização da adsorção em processo industrial utilizado pela empresa Basf. O interessante é que no referido processo, o solvente utilizado é o próprio THF, que depois de recuperado na adsorvedora, parte da solução é enviada para um sistema de secagem e destilação.

Portanto, conclui-se que o método de adsorção poderá ser aplicado, com eficácia, para a recuperação do THF contido na emissão gasosa do processo de fabricação de OPC.

Com relação ao método de absorção para recuperar o THF da emissão gasosa, inicialmente foi realizada uma simulação com uma absorvedora e diversos

solventes absorvedores compatíveis com o THF. O objetivo desta simulação inicial foi a de identificar dentre as opções de solventes, qual o de melhor compatibilidade com o THF, ao mesmo tempo em que tivesse disponibilidade, baixo custo e viabilidade para posterior recuperação. Analisando estes aspectos, fez-se a opção pela água como o solvente absorvedor. Todavia, durante o estudo de simulação do processo, foi observado que a vazão mássica de ar, relativa à insuflação das salas de revestimento dos OPCs, tem forte influência no dimensionamento do sistema, de forma que foi necessário analisar o impacto da vazão de ar misturada aos compostos orgânicos contidos na emissão e buscar alternativas técnicas na literatura para viabilizar a realização do ensaio.

Considerando novos parâmetros de insuflação, foi encontrada uma condição razoável de projeto, contemplando uma coluna absorvedora seguida de uma coluna de destilação, onde obteve-se no topo o produto desejado para recuperação, o THF, com pureza adequada. Uma estimativa preliminar de investimentos mostrou a viabilidade desta recuperação, encontrando-se um tempo de retorno de cerca de 10 meses.

Para proporcionar o reuso contínuo do solvente absorvedor escolhido (água), será necessário o seu tratamento para eliminação dos demais compostos orgânicos absorvidos. Entretanto, é importante observar que o tempo para retorno do investimento estimado em 10,24 meses, não leva em consideração o custo do sistema de tratamento da água.

Analisando os resultados obtidos através da simulação no processo de absorção seguida de destilação, é possível concluir que este método é eficaz para a recuperação e posterior separação do THF no processo de fabricação de OPC.

No caso particular do efluente líquido não clorado, optou-se pela destilação como método de separação. A partir dos resultados encontrados, verificou-se que, praticamente, todo o THF é recuperado, demonstrando ser um método capaz de ser utilizado na recuperação do THF. Entretanto, o efluente líquido clorado não foi simulado na destiladora, uma vez que este efluente atualmente é enviado à empresa PiroSol, que vem desenvolvendo estudos técnicos para viabilizar o uso em processo industrial, ao invés de ser incinerado na Cetrel.

Diante das considerações sobre o método de adsorção e dos resultados das simulações nos métodos de absorção seguida de destilação, para as emissões gasosas, e de destilação, para o efluente líquido não clorado, conclui-se que estes podem ser utilizados, com eficácia, na recuperação do THF no processo de fabricação de OPC.

Portanto, por ser a característica deste trabalho a busca pelo constante desenvolvimento, um processo de melhoria contínua passa a ser imprescindível ao desenvolvimento tecnológico, ao mesmo tempo em que necessita de um considerável esforço na direção de implementar boas práticas ambientais, o cumprimento à legislação, perseguindo continuamente a aplicação de tecnologias limpas durante as fases de projeto, construção e operação de instalações industriais. Logo, a importância de implementar um modelo de gerenciamento de resíduos é imprescindível, ou seja, caso não seja possível eliminar ou minimizar a geração do resíduo na fonte, priorizar a reciclagem ou o reuso, que é o que este estudo de caso se propõe.

7. APÊNDICE

7.1 Características do THF

7.1.1 Propriedades Físicas e Químicas

O Tetrahidrofurano em geral, é um solvente orgânico altamente volátil, líquido claro, incolor, polar e miscível em água. É um éter cíclico alifático e com um odor característico de acetona. É um solvente muito poderoso se comparado com outras substâncias orgânicas. “Entretanto, comparativamente a outras substâncias orgânicas, o THF é um solvente excelente, por ser miscível em água e a muitos dos solventes orgânicos comuns”. [27]

O THF pode ser recuperado facilmente, sem decomposição de solventes contaminados, fazendo com que seja satisfatório para processos de circuito fechado para evitar poluição.

Frações de peróxidos de THF foram encontrados na Basf, em valores aproximados de 1 mg/kg (1 ppm). Porém, devido à natureza do produto, este valor pode ser elevado durante transporte, enchimento, descarga, armazenamento e testes.

O THF reage com oxigênio, por exemplo, em contato com ar forma peróxidos (predominantemente hidroperóxidos). A formação de peróxidos pode ser largamente inibida adicionando certos estabilizadores. A Basf oferece THF estabilizado com 250-400 ppm de BHT (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxytoluene). [27]

A partir do interesse de se utilizar o THF em processo industrial é importante conhecer alguns dados importantes para que se possa extrair deste solvente todas as suas qualidades enquanto produto químico. Logo, para análise das variáveis de processo, é crucial conhecer alguns dados críticos do THF:

- temperatura crítica – 267 °C;
- pressão crítica – 51,3 bar;
- densidade crítica – 0,322 g/cm³;
- volume crítico – 3,106 cm³/g.

Geralmente como outros solventes, o tetrahidrofurano forma também peróxidos e hidroperóxidos na presença de oxigênio (ar). No caso de enriquecimento de ar, estes podem “decompor explosivamente sob uma temperatura apropriada, por

exemplo, durante processo de destilação. Logo não deveriam ser evaporados o tetrahidrofurano ou soluções com tetrahidrofurano”.[27]

As concentrações de peróxido acima de 0,01%, devem ser destruídas através de medida satisfatória antes de uso. Um método satisfatório em prática é o tratamento com, por exemplo, solução de soda cáustica aquosa.

A presença de água é essencial para uso efetivo do álcali. Se o conteúdo do peróxido exceder um valor de 1%, o tetrahidrofurano deve ser disposto de outra maneira, por exemplo, incineração.

A formação do peróxido pode ser inibida por aditivos como hidroquinona ou 2,6-di-tert-butyl--p-cresol (BHT), de maneira preventiva. Entretanto, o peróxido já presente não é destruído com esta estratégia.[13]

Tendo em vista a possibilidade de o THF formar peróxido na presença de oxigênio, mesmo nas fases de transporte, armazenamento e testes, houve a informação de que o THF adquirido pela empresa, para compor a solução de revestimento dos OPCs, é adquirido contendo aditivos que agem, preventivamente, dificultando a formação dos referidos peróxidos.

Estudos preliminares em Laboratórios de Solventes da BASF evidenciaram a presença de peróxidos de THF e que estes só são formados na fase líquida. Na fase de vapor, em condições normais, eles parecem se formar muito lentamente. A luz acelera reações com THF. “Também, a natureza do peróxido formada depende da energia da luz incidente. Na luz do dia, é formado o hidroperóxido preferencialmente. Em exposição à radiação ultravioleta de maior energia, outros peróxidos de estruturas não identificadas são formados”.[27]

Como outros peróxidos, peróxidos de THF são instáveis. Eles decompõem em fases para gerar ácidos orgânicos. Se em contato com oxigênio atmosférico o equilíbrio é livre, dinâmico e estabelecido entre reforma e decomposição do peróxido. Para um melhor conhecimento, a concentração de equilíbrio é menos que 25%.

Em um sistema fechado com uma provisão limitada de oxigênio, não podem ser formados peróxidos depois que o oxigênio tenha sido consumido. O peróxido que é formado durante este período decompõe com o tempo. Por conseguinte, THF não estabilizado pode formar peróxido-livre.

Para manter a qualidade de produção, o THF não deve entrar em contato com oxigênio. A deterioração da qualidade pode ser identificada por um aumento no resíduo em evaporação, como determinado em método de teste DIN 53172. Também pode ser observado por uma alteração na cor.[27]

7.1.2 Recuperação do THF

O THF pode ser recuperado eficazmente em uma escala industrial através de métodos convencionais de operações como revestimentos, impressão, aplicação de filme, e processos químicos nos quais é usado como um meio de reação. “Pode ser recuperado só ou em misturas com outros solventes”. [14]

O tetrahidrofurano pode ser recuperado seguramente de misturas com ar através de procedimentos de recuperação como adsorção e absorção. Adsorção em carbono ativado é um método amplamente utilizado por causa de sua versatilidade e eficiência. O método de absorção é raramente usado, mas pode ser empregado onde a instalação de leitos de carbono não é possível. A recuperação de THF através de condensação não é geralmente aplicável devido às altas concentrações de vapor de solventes requeridas para uma operação ser considerada econômica. [14]

A eficiência global de recuperação de THF em plantas varia de 85 a 97%. A perda de THF durante adsorção, secagem e separação varia com o número de solventes envolvido, mas raramente excede 3% em um sistema de recuperação corretamente projetado e operacional. “O fator de maior influência na recuperação de THF por adsorção é a eficiência de evaporação do material adsorvido, que é influenciada pelo grau de enclausuramento permitido pela operação”. [14]

Apesar de o referencial teórico apresentar considerações favoráveis à aplicação do método de adsorção para recuperação do THF, o referido método não foi utilizado como proposta alternativa neste estudo de caso por alguns motivos, a exemplo do “software” disponibilizado para realizar as simulações, não apresentar configurações disponíveis. Portanto, no caso específico desta dissertação, por apresentar maiores possibilidades de acesso às informações foram realizadas simulações nos métodos de absorção, destilação e condensação. Todavia, será apresentada experiência industrial já comprovada da aplicação do método de adsorção na recuperação do THF.

7.2 Recuperação/Valorização Energética de Solventes

Recentemente se teve conhecimento da existência de um estudo de ACV para os solventes, encomendado pela Agência do Ambiente do Reino Unido.

Este estudo procura comparar a queima de solventes contaminados em cimenteiras com a sua destruição por incineração e com a reciclagem/regeneração por destilação. Aqui se faz um parêntese: se o tratamento de destilação for aplicado a um único tipo de solvente contaminado o termo Regeneração será o mais adequado. A destilação de misturas de solventes não permite geralmente (com custos aceitáveis) separar os seus constituintes individuais, gerando um solvente generalista, devendo o processo ser considerado como de Reciclagem. Usaremos assim o termo Reciclagem para descrever em sentido lato a recuperação de solventes.[26]

O estudo é aplicado a cinco tipos de solventes que incluem solventes generalistas, solventes específicos (tolueno contaminado, por exemplo), solventes oxigenados, solventes halogenados, solventes oleosos e águas contaminadas com solventes. A reciclagem do solvente contempla duas situações: uma mais comum envolvendo uma recuperação de até 60%, com produção de um solvente residual que tem que ser destruído termicamente, e uma outra mais extensa, com recuperação de 80% do solvente, que produz um resíduo sólido pastoso que pode ser disposto em aterro.

“O estudo contempla uma Análise de Ciclo de Vida comparativa para cada tipo de solvente e uma Análise Econômica avaliativa dos custos de tratamento alternativos, tendo em atenção os preços de mercado dos solventes”. [26]

“Em acordo com estudos de ACV efetuados para outros RIP, a incineração é a alternativa de tratamento que apresenta sistematicamente impactos ambientais menos positivos para os diversos tipos de solventes”. [26] A única possível exceção refere-se às águas contaminadas em que a reciclagem não parece ser economicamente viável. A reciclagem mais extensa dos solventes deixando um resíduo seco é preferível ambientalmente à reciclagem a 60% com a incineração do solvente residual.

Na figura 40, impactos ambientais para a reciclagem e co-incineração de um solvente tipo hidrocarboneto (tolueno), são apresentados como uma percentagem do impacto negativo da incineração. Quanto menor for a percentagem, mais amigo do ambiente é o método.

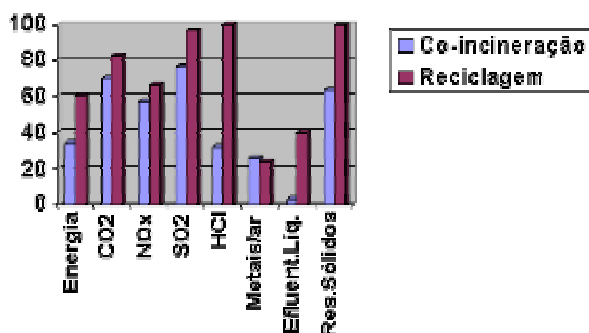


Figura 40 - Impactos Ambientais do Tolueno

A reciclagem não é necessariamente preferível ao tratamento por co-incineração. Isto depende do tipo de solvente.

A comparação entre reciclagem e co-incineração mostra vantagens antagônicas em diversas áreas. Quando o solvente tem um conteúdo energético elevado e há um impacto ambiental baixo na sua manufatura a co-incineração é consistentemente preferível, sob o ponto de vista ambiental, à reciclagem. Isto se deve ao fato de a co-incineração substituir completamente combustível normal na cimenteira.[26]

Tolueno contaminado é o exemplo para esta categoria de solventes, como no exemplo da figura 40, acima. Para outros tipos de solventes, como a acetona, apresentada na figura 41, a co-incineração é mais benéfica do que a reciclagem na emissão de NO_x e SO_2 , mas não é tão vantajosa em outros aspectos de impacto ambiental.

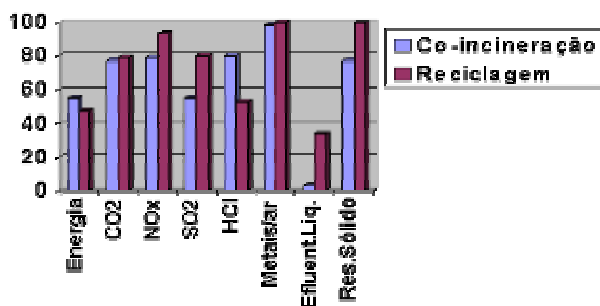


Figura 41 - Impactos Ambientais de COV oxigenado

Na figura 41 os impactos ambientais para a reciclagem e co-incineração de um solvente oxigenado é apresentado como uma percentagem do impacto negativo da incineração. Quanto menor for a percentagem, mais amigo do ambiente é o método.

Dois dos aspectos em que a co-incineração se comporta de um modo menos perfeito dizem respeito às emissões de ácido clorídrico e de metais voláteis como o mercúrio, tálio, etc. Solventes halogenados contendo altos níveis de cloro e/ou mercúrio, são possivelmente melhor destruídos termicamente em incineradores especializados que têm métodos sofisticados e dedicados de remoção do ácido clorídrico e do mercúrio.[26]

Aos preços de mercado para os solventes e tendo em atenção os custos de destruição térmica, observam-se de uma forma consistente vantagens econômicas substanciais no processo de reciclagem. “Os custos alternativos dos diversos processos de tratamento estão associados ao conteúdo energético dos resíduos e ao valor do tipo de solvente recuperado”. [26] Usualmente solventes específicos apresentam, quando regenerados, valores comerciais mais elevados do que solventes generalistas.

O custo de reciclagem tem valores típicos de 38 libras esterlinas por tonelada (£/ton) de resíduo tratado, enquanto a destruição térmica tem preços típicos que variam entre as 75 £/ton, para a co-incineração, e as 125 £/ton para a incineração dedicada. No caso do solvente residual da reciclagem ter de ser enviado para destruição térmica por incineração dedicada perde-se uma parte substancial da vantagem econômica da reciclagem, subindo os custos para valores típicos de 69 £/ton.[26]

Em resumo, pode-se concluir deste estudo da Agência do Ambiente do Reino Unido que, se deixar funcionar as leis do mercado concorrencial, as vantagens econômicas competitivas irão promover a via da reciclagem para a maioria dos solventes contaminados, por comparação com métodos alternativos de destruição térmica. “Em alguns casos a utilização compartilhada regeneração/co-incineração, é uma opção mais amiga para o meio ambiente”. [26]

7.3 Equipamentos de Absorção

Há muitos tipos de projetos de absorvedores, cada um com a finalidade de aumentar o contato entre as fases de líquido e vapor. Alguns são colunas verticais com recheio (torres de leito) ou bandejas (pratos perfurados, chapéu vazado, válvulas flutuadoras, etc., todos similares aos utilizados em colunas para destilação ou extração), e outros são câmaras horizontais com recheio (fluxo cruzado), vasos abertos (câmaras de jato) ou tanques agitados. Colunas com leito podem ser divididos de acordo com a direção de fluxo do líquido: contracorrente ou mesma direção.

“As colunas de fluxo contracorrente, conforme a figura 42 abaixo, são similares às colunas de destilação; os fluxos de vapor sobem enquanto os fluxos do líquido descem pela coluna. Isto proporciona um tempo de contato mais longo e, portanto uma maior eficiência”.[1] As colunas são propensas a sujarem, por isso possuem maiores queda de pressão em comparação às colunas nas quais os fluxos de gás e líquido estão na mesma direção.

Até mesmo com queda de pressão, aproximadamente, duas vezes maior que em um absorvedor de fluxo cruzado, a torre de leito contracorrente é um tipo mais comum de absorvedor usado nas aplicações de controle da poluição porque é eficiente, versátil, possui uma faixa larga de operabilidade com queda de pressão relativamente baixa, e pode ser designada para fluidos corrosivos e são relativamente de baixo custo. Neste tipo de sistema, o fluxo de vapor e do líquido em direções opostas, de maneira que o vapor tratado sai e o absorvedor entra em contato com o líquido mais limpo. Este é um resultado com maior diferença de concentração entre o estado de vapor e líquido que pode ser alcançado no absorvedor.[1]

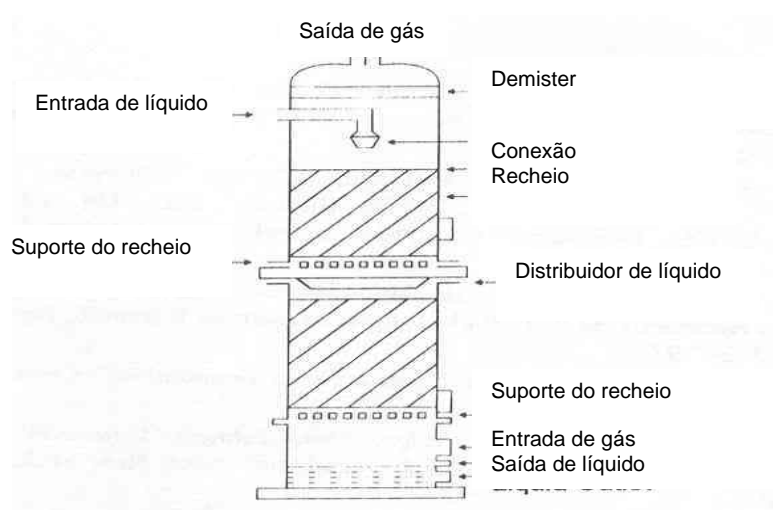


Figura 42 – Torre Absorvedora de Leito Contra-Corrente.[1]

O componente principal no sistema é uma torre cilíndrica vertical que contém recheio cerâmico, plástico ou metal. A torre pode ser metálica ou plástico reforçado. O recheio é suportado por uma chapa plástica ou de metal, a qual permite a distribuição de ar. Uma chapa inferior que também pode ser colocada sobre o recheio para mantê-lo no local durante os períodos de grande fluxo de gás.

O sistema de distribuição de líquido sobre o recheio consiste de um ou mais bocais de aspersão, projetado para aspergir o líquido em toda a área interna

da torre tão uniformemente quanto possível. O líquido é coletado na parte inferior da torre e pode ser recirculado para a torre através de uma bomba de recirculação. No topo da torre pode também ter um “demister” para remover gotas de líquido do fluxo de gás, antes que ele passe pela torre. Algumas torres contêm mais do que uma seção de recheio, cada uma com sua própria chapa suporte e sistema de distribuição de líquido. Múltiplas seções são utilizadas para reduzir a canalização do líquido, que pode ocorrer se a seção do recheio for muito alta (acima de três metros).[1]

Além disso, para estes equipamentos, pode ser vantajoso ter um coletor superior de particulado para eliminar problemas potenciais de baixa distribuição de líquido ou gás e elevada queda de pressão, a qual pode ser causada por formação de particulados na coluna. “Colunas de recheio podem tipicamente acomodar, aproximadamente, $11,4 \text{ g/m}^3$ de particulado, se este dissolve no líquido eliminado”.[1]

Colunas contracorrente são projetadas para assegurar que há bastante espaço para o fluxo de líquido e fluxo de gás passar na coluna. Como a velocidade de fluxo de gás aumenta na coluna, ela alcança um ponto onde o líquido é de fato previsto para fluir para baixo na coluna, em quantidade significativa. Ao invés, o líquido sobe na coluna. “Este fenômeno é referido como “flooding” (inundação) e pode ser evitado para assegurar segurança e operação efetiva da coluna”.[1]

Em algumas colunas contracorrente, um recheio de peso leve é usado e é parcialmente ou completamente envolvido pelo fluxo de gás. Este tipo de equipamento é referido como sendo de recheio móvel. Em cada estágio, o recheio de esferas plásticas é contido entre duas grades de, aproximadamente, 0,6 a 1,5 metros. Para separações difíceis, como cinco ou mais estágios podem ser utilizadas. No fluxo de ar de 120 a 150 m/min, o projeto tem capacidade de, aproximadamente, cinco a seis vezes que a de um recheio convencional. A queda de pressão associada é aproximadamente 0,5 a 0,75 Kpa (2” a 3” de coluna d’água), por estágio.[1]

As colunas contracorrente podem também ter peneira ou bandeja com borbulhadores ao invés de recheio para prover o contato líquido – gás. Equipamentos contendo peneiras ou bandejas com borbulhadores geralmente têm uma faixa de operação mais estreita do que as torres com recheio. “Peneiras são discos horizontais que se ajustam firmemente na torre. O líquido e o gás passam por furos (tipicamente 3 mm de diâmetro, com afastamento de 10 mm), nas chapas”.[1] As colunas podem também ter “downcomers” (locais de descida) para permitir o fluxo de chapa em chapa mais facilmente. As chapas são tipicamente separadas em 0,3 metros, se não houver “downcomers”, e 0,38 metros, em caso contrário. As peneiras podem ser colocadas

mais próximas na coluna, se comparado com as bandejas com borbulhadores, porque as peneiras, normalmente, possuem apenas um terço da efetividade.

“Uma bandeja com borbulhadores possui uma estrutura mais complexa, que coleta o gás surgindo por um borbulhador e o força a retornar no líquido para estabelecer um bom contato gás – líquido”. [1] Bandejas com borbulhadores são colocadas afastadas com 0,46 metros.

É importante manter um nível de líquido, em ambos os tipos, para que haja igual resistência do fluxo de gás em toda a área da seção do absorvedor. Entretanto, as peneiras devem ter nível, e as bandejas com borbulhadores devem ter um adequado número de “downcomers” para assegurar que o líquido passe em cada chapa. Típica queda de pressão nessas colunas são, aproximadamente, 0,5 a 1,0 Kpa (2” a 4” de coluna d’água) por chapa ou borbulhador. Estes absorvedores são melhores indicados para processos no qual o aquecimento evolui durante solução do poluente no líquido (ex: amônia e água), porque eles podem ser projetados com rolos refrigerando entre as chapas. Eles também são melhores indicados para fluxo de gás com tendência a material particulado porque eles podem ser limpos mais facilmente. Estes tipos são menos satisfatórios, do que colunas com recheio, inclusive para líquidos espumantes. [1]

“Em colunas co-correntes, o gás e o líquido fluem na mesma direção, geralmente no sentido para baixo através de um recheio”. [1] A quantidade de contaminante que pode ser removido do fluxo de vapor com este método é limitada porque não há renovação do líquido no final do tempo de contato entre os fluidos, para permitir o equilíbrio na remoção do contaminante no gás. “Estes vasos, entretanto, podem movimentar mais fluxo de gás do que as colunas contracorrente porque o aumento do fluxo de gás facilita o fluxo do líquido na coluna e assim não havendo a possibilidade de inundação do vaso”. [1]

A partir daqui, serão apresentados algumas variedades de equipamentos que podem ser utilizados para realizar o método de absorção e suas particularidades.

Os vasos com gás em fluxo cruzado, a exemplo da figura 43, o gás flui horizontalmente enquanto o líquido flui na vertical, sentido para baixo, através do recheio. Este tipo tem uma baixa queda de pressão. “Os vasos de fluxo cruzado são geralmente utilizados para poluentes com moderada a alta solubilidade. Este tipo de absorvedor efetivamente remove particulados de 5 μm e maiores, contidos no fluxo de gás”. [1]

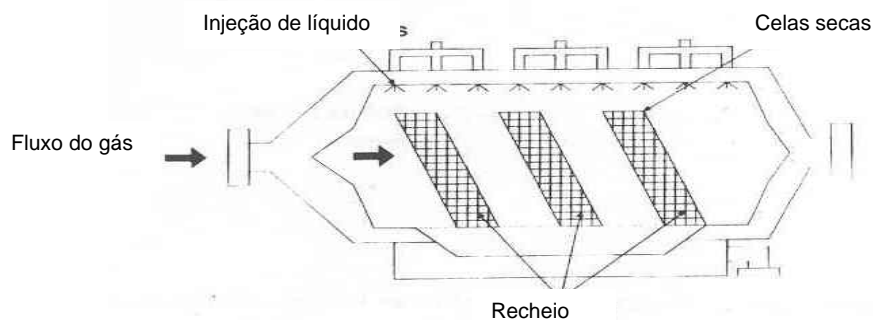


Figura 43 – Absorvedor de Fluxo Cruzado.[1]

“As torres ”baffle” não são comuns, mas são um tipo de absorvedor com simples mecanismos de contato entre o gás e o líquido”. [1] O líquido desce pela coluna, demonstrada na figura 26, fluindo de uma bandeja para outra. O gás deve passar pelo líquido, fazendo o caminho para o topo da coluna. “Pouca informação é disponível no projeto desses tipos de colunas”. [1]

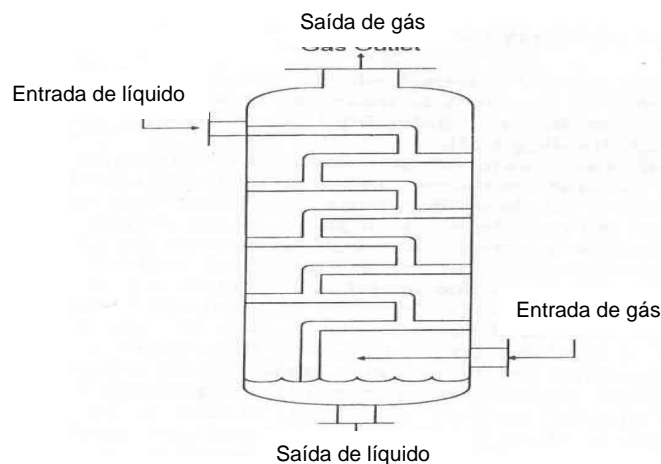


Figura 44 – Torre de Bandejas.[1]

“Alguns equipamentos que, historicamente, têm sido utilizados para remoção de particulados em fluxo de gás são também, ocasionalmente, utilizados para remoção de compostos orgânicos solúveis”. [1] Câmaras de “spray” podem ser vasos verticais, como o da figura 45, ou horizontais que contêm múltiplos níveis de bocais para prover uma cortina líquida ou névoa por onde os gases passam.

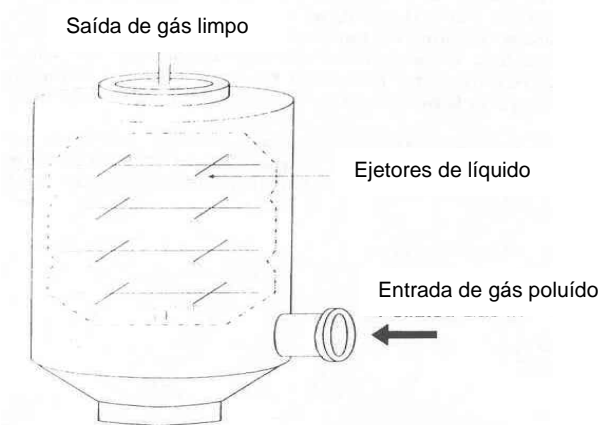


Figura 45 – Câmara de Spray Vertical.[1]

Um outro tipo de absorvedor é o de venturi, a exemplo da figura 46 abaixo, que opera injetando líquido no fluxo de gás.

O líquido pode ser injetado no venturi ou acima deste. A diferença na velocidade entre o fluxo de gás e o líquido permite a formação de gotículas para melhorar o contato entre as fases. Embora os venturis sejam bem indicados para fluxos gasosos que contêm uma quantidade significativa de particulados, eles não provêm longo tempo de contato e são apenas satisfatórios para uso com compostos solúveis. O venturi pode ser seguido por um separador líquido – gás; a maioria das instalações tem um separador ciclone no qual as gotas do líquido são removidas por inércia.[1]

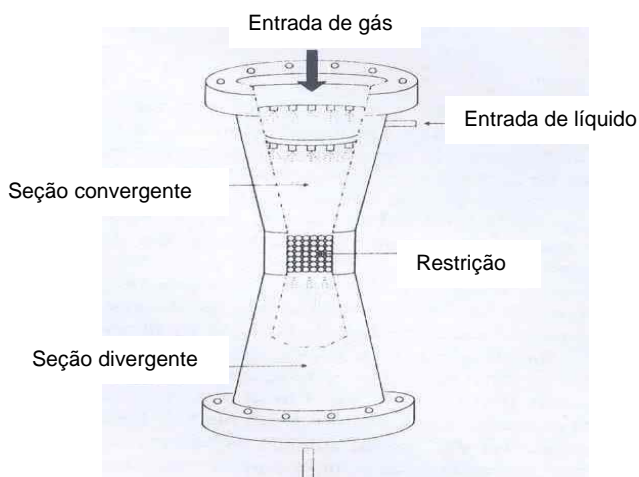


Figura 46 – Absorvedor Tipo Venturi.[1]

“Absorvedores centrífugos, têm sido utilizados na Europa para remover contaminantes no fluxo de gás. Estas unidades contêm um disco na região central que gira em alta velocidade”. [1] Na figura 47 é demonstrado um tipo de absorvedor

centrífugo, no qual a rotação do disco força o líquido a ser aspergido no fluxo de gás, resultando no contato entre o líquido vaporizado e o gás.

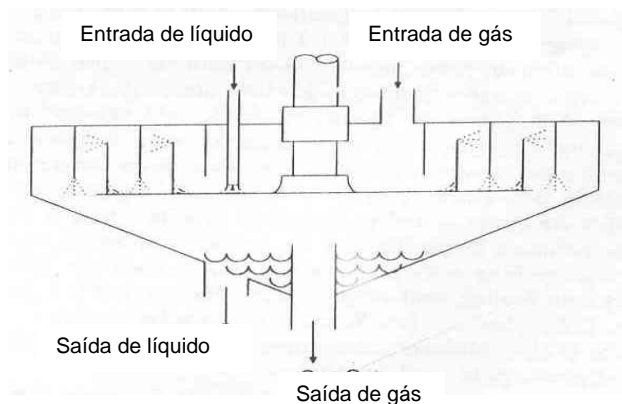


Figura 47 – Absorvedor Centrífugo.[1]

7.4 Estimativas Econômicas para Absorção

Um método de estimativa de custo de um sistema de absorção é dado no Manual do Controle de Custos da OAQPS e é considerado ser necessário em torno de 30%.

A área total da coluna é o primeiro cálculo:

$$S = \pi \cdot D \cdot (1,4 \cdot H + 1,52 \cdot D + 0,856) \text{ (em unidades do SI)}$$

onde:

S – área da coluna (m²), válida para diâmetros entre 0,6 a 3,7 metros;

H – altura do recheio entre 1,2 e 3,7 metros.

Então o custo dos componentes de uma coluna de plástico reforçado com fibra de vidro pode ser estimado pela multiplicação da área da coluna por um fator de US\$ 1,240/m². Este fator inclui o custo da coluna, bocais de entrada e saída para gás e líquido, dois distribuidores de líquido, dois suportes para recheio, um eliminador de névoa (“demister”), tubulação interna, escadas e acesso de plataformas, porém este custo não inclui o recheio, instrumentação e bombas. Este custo estimado é válido para colunas com área de 6,4 a 140 m². Para outros materiais de construção, o custo pode ser estabelecido para um fator de 0,8 a 1,1, para uma coluna de polipropileno, de 0,5 a 0,9 para uma coluna de PVC (polivinil clorado), e um fator de 1,1 a 1,75 para uma coluna de aço inoxidável (AISI 304). Este como qualquer outro custos devem ser estabelecidos para valores atuais utilizando procedimentos fornecidos na EPA: Índice Escalonado para Custo de Controle de Poluição do Ar.[1]

Além disso, para os itens inclusos no custo da coluna, o custo do recheio, conforme tabela 22, instrumentação e bombas devem também ser incluído no custo total do equipamento. Aproximadamente, os custos do recheio são verificados na tabela a seguir.

Tabela 22 – Dados do Recheio

Recheio	Dim. (pol.)	Peso (Kg/m ³)	Superfície (m ² /m ³)	Fração Nula (%)	Fator do Recheio (F)	Preço (US\$ 1990)
Anéis de raschig, cerâmica ou porcelana	½	833	374	65	1903	
	1	705	190	70	509	452
	1 ½	673	118	72	312	364
	2	609	92	75	213	332
	3	545	62	77	121	275
Anéis de raschig, aço carbono	½ x 1/32	1233	420	84	984	
	1 x 1/32	641	207	92	377	1289
	2 x 1/16	609	102	92	187	724
Anéis de raschig, aço inoxidável	1					5474
	1.5					4132
	2					3101
Anéis de raschig, aço carbono	1					1836
	1.5					1631
	2					1197
	3					1095
Berl saddles, cerâmica ou porcelana (preço para porcelana)	¼	881	899	63	2953	
	½	865	509	64	787	
	1	769	259	68	361	1183
	1.5	641	151	71	213	759
	2	609	105	75	148	551
Intalox saddles, cerâmica	¼	865	984	75	2379	
	½	721	623	78	656	
	1	705	256	77	322	622

	1.5	625	194	76	171	459
	2	673	118	79	131	417
	3	577	92	79	72	378
Intalox saddles,	1	96	207	91	98	749
Intalox saddles, cerâmica	¼	865	984	75	2379	
	½	721	623	78	656	
	1	705	256	77	322	622
	1.5	625	194	76	171	459
	2	673	118	79	131	417
	3	577	92	79	72	378
Intalox saddles,	1	96	207	91	98	749
plástico (preço dado para polipropileno)	2	60	108	93	66	463
	3	52	89	94	49	247
Anéis Pall (plástico) (preço dado para polipropileno)	5/8	112	341	87	318	749
	1	88	207	90	171	509
	1.5	77	128	91	131	463
	2	72	102	92	82	
Anéis de aço Pall	5/8 x 0,018	609	341	93	239	
	1	481	207	94	157	
	1 ½ x 0,03	384	128	95	92	
	2	352	102	96	66	
Tellerettes ^a	1	120	180	87	131	406
	2	62	125	93	66	
	3	80	98	92	49	

^a Preço de Tellerette é uma média de preço de US\$ 100 para 700/m³

O custo da instrumentação é estimado em 10% do custo da coluna, recheio e equipamentos auxiliares, seguindo o método no Manual do Controle de Custos da OAQPS. Atentar, entretanto, que o custo da instrumentação e controles variam dependendo da complexidade do sistema.

Informações gerais sobre outros tipos de absorvedores indicam que uma coluna com borbulhadores custa cerca de 75% do custo de uma torre com recheio de anel cerâmico, para a mesma aplicação, utilizando um mesmo material de construção. Uma torre de chapas perfuradas é cerca de 45% do custo da torre de recheio. O custo total instalado do sistema pode ser estimado a partir dos fatores demonstrados na tabela 23 abaixo.

Tabela 23 – Fatores para Estimar o Custo Total Instalado para Sistema de Absorção

Custos Diretos	
Custo da Compra do Equipamento (PEC)	
Absorvedores, recheio e equip. auxiliares.	Custo do equipamento (EC), estimado pela equação.
Instrumentação e controles	0,1 x EC
Taxas	0,03 x EC
Frete (freight)	0,05 x EC
<i>PEC total</i>	<i>1,18 x EC</i>
Custos de instalação	
Fundação e suportes	0,12 x EC
Fabricação e handling	0,40 x EC
Elétrica	0,01 x EC
Tubulação, isolamento térmico e pintura	0,32 x EC
<i>Custo total da instalação</i>	<i>0,85 x EC</i>
Preparação da área (SP)	Requerido pela espec. da área
Construção (BLDG)	Requerido pela espec. da área
Custo direto total	1,85 PEC + SP + BLDG

Continuação...

Custos Indiretos	
Engenharia e supervisão	0,10 x PEC
Construção, gastos de campo e fees	0,20 x PEC
Partida e teste de performance	0,02 x PEC
Contingência	0,03 x PEC
Custo indireto total	0,35 PEC
Custo Total	
Custo total instalado (TCC)	2,2 x PEC + SP + BLDG

O custo anual pode ser aproximado com o método dado no Manual do Controle de Custos da OAQPS. Os requisitos para eletricidade podem ser estimados, a partir dos requisitos da bomba, através da equação abaixo:

$$E_{\text{bomba}} = (0,746 \times 0,252 L_i \times P_L) / \text{eff}_{\text{bomba}}$$

onde:

E_{bomba} = requisito de eletricidade para o líquido bombeado – Kw

L_i = vazão de entrada do líquido – gal/min.

P_L = pressão do líquido – pés de água

$\text{eff}_{\text{bomba}}$ = eficiência da bomba e motor combinados, aproximadamente 0,4 – 0,7.

Os requisitos do solvente podem ser estimados. Se o solvente é reciclado, uma estimativa deve ser feita da quantidade de solvente que é evaporada durante a absorção ou perdas durante o processo. “Os requisitos do trabalho da operação e manutenção variam dependendo da complexidade e confiança do sistema, mas pode ser estimado como metade de hora/troca, seguindo a sugestão do Manual do Controle de Custos da OAQPS.[1]

8. ANEXO

8.1 FDS do THF

Folha de Dados de Segurança (FDS) do THF, solvente utilizado no processo de produção de OPC.

1. Substancia / preparação e identificação de companhia

Uso: Intermediário
Tetrahidrofurano
Companhia: BASF.

2. Composição / informação dos ingredientes

Natureza química
CAS: 109-99-9
EINECS: 203-726-8
Índice: 603-025-00-0.

3. Identificação de perigos

Altamente inflamável.
Pode formar peróxidos explosivos.
Irritante para os olhos e sistema respiratório.

4. Medidas de primeiros socorros

Imediatamente remova roupa contaminada. Se há perigo de perda de consciência, coloque o paciente em posição de recuperação e transporte adequadamente. Aplique respiração artificial se necessário.

Em inalação: mantenha calmo o paciente, coloque-o em local de ar fresco, procure assistência médica.

Em contato com a pele: lave completamente com sabão e água.

Em contato com os olhos: imediatamente lave olhos afetados durante pelo menos 15 minutos debaixo de água corrente com as pálpebras seguradas e abertas, consulte um especialista de olho.

Em ingestão: enxágüe boca e beba bastante água.

5. medidas de combate a incêndio

Meio de extinção satisfatório: água, meio de extinção seco, espuma, gás carbônico

Equipamento de protetor especial: use roupa de proteção química

Mais informação: coleta de água contaminada separadamente, não permitir que alcance esgoto ou sistema de efluente.

6. Medidas para liberar acidentes

Precauções pessoais: proteção para os acidentados

Precauções ambientais: não esvazie recipientes em drenos

Métodos para limpar ou transportar: bombeie grandes quantidades. Apanhe resíduo com material absorvente satisfatório (por exemplo, areia, serragem). Dispor o material absorvido conforme os regulamentos.

7. Manuseio e armazenamento

Manuseio:

Assegure ventilação completa de escritórios e áreas de trabalho. Previna de contato com ar / oxigênio (formação de peróxido). Armazene com gás inerte seco.

Proteção contra fogo e explosão: previna contra cargas eletrostáticas, fontes de ignição devem ser mantidas fora do contato. Extintores de incêndio devem ser mantidos à mão.

Armazenamento:

Mais informações sobre condições de armazenamento: mantenha o recipiente bem fechado. Mantenha em atmosfera de nitrogênio.

Estabilidade de armazenamento: duração de armazenamento: 12 meses

O produto é estabilizado e a vida útil deve ser anotada.

Aditivo para evitar formação de peróxido:

2,6-di-tert-butyl-p-cresol (CAS: 128-37-0).

8. Controla da exposição e proteção pessoal

Proteção respiratória: proteção ao acidentado se a ventilação for inadequada

Contato com substância química, usar luvas protetoras resistentes (EN 374)

Proteção aos olhos: óculos de segurança com proteções laterais (óculos com armação de proteção)

Segurança geral e medidas de higiene: controle conforme higiene industrial e boas práticas de segurança. O uso de roupas fechadas, é requerido equipamento de proteção pessoal adicional.

9. Propriedades físicas e químicas

Forma e cor: líquido e incolor

Odor: acetona

Ponto de fusão: -108,50 °C

Ponto de ebulição: 65,5 - 66,5 °C

Ponto de flash: -22 °C

Limite de explosão inferior: 1,5% (V)

Limite de explosão superior: 12,0% (V)

Temperatura de ignição: 215 °C (DIN 51794)

Pressão de vapor: 173 mbar (20 °C)

586 mbar (50 °C)

Densidade: 0,8870 g/cm³ (20,00 °C)

Solubilidade em água: (20 °C) - miscível

Solubilidade (qualitativo): miscível a muitos solventes orgânicos.

10. Estabilidade e reatividade

Reações perigosas: evolução de peróxidos.

11. Informação toxicológica

LD50/oral/rato: 4.400 mg/kg

LC50 por inalação/rat: 55 - 60 mg/l / 4 h

Através de inalação/rato: / 10 min(IRT)

Teste de risco de inalação(IRT): Nenhuma mortalidade dentro de 10 minutos como mostrado em estudos de animal. Mortes possíveis com exposição prolongada

Irritações de pele primárias/coelho: Irritante. (teste da BASF)

Irritações de membrana e mucosa primárias/coelho: Irritante. (teste BASF)

Experiências em humanos: altas concentrações têm um efeito de narcótico

Informações adicionais: nenhuma evidência experimental disponível para genotoxicidade "in vitro" (teste Ames negativo).

12. Informações ecológicas

Ecotoxicidade:

Toxicidade para pescar: Pimephales Promelas/LC50 (96 h): 2.160 mg/l

Invertebrados aquáticos: Daphnia magna/EC50 (24 h): 5.930 mg/l

Plantas aquáticas: Scenedesmus subspicatus/EC50 (192 h):> 3.700 mg/l

Microorganismos/Efeitos em argila ativada:

Pseudomonas Putida/EC50 (16 h): > 580 mg/l

Inibição de atividade de degradação em argila ativada não se antecipará durante a correta introdução em baixas concentrações.

Mobilidade

Persistência e degradabilidade

Informação de eliminação

Método do teste: OECD 301F; ISO 9408; 92/69/EEC, C.4-D,

Método de análise: BOD do ThOD

Grau de eliminação: > 80%

Avaliação: Biodegradável.

Avaliação: O produto é altamente volátil e pode ser eliminado da água por destilação

Demanda química de oxigênio (COD): 1.572 mg/g

Potencial de Bioacumulação

Outros efeitos adversos

Este produto não contém nenhum halógeno orgânico.

Não libere sem tratar em águas naturais.

13. Considerações de disposição

Incinere em planta de incineração satisfatória, enquanto observa regulamentos de autoridades locais.

Embalagens contaminadas: embalagem contaminada deverá ser esvaziada até onde possível; então pode ser repassada para reciclagem, após ser limpo completamente.

14. Informações de transportes

Transporte terrestre

ADR: Classe 3

RID: Classe 3

Transporte via fluvial

ADNR: Classe 3

Transporte marítimo

IMDG/GGVSee: Classifique 3

ONU-número 2056

Poluente marinho: Não

Transporte aéreo

ICAO/IATA: Classe 3

15. Informação regulatórias

Regulamentos da União Européia/Legislação Nacional/Regulamentos

Conselho Diretivo 67/548/EEC de 27 de junho de 1967, regulamentos e providências administrativas relativo à classificação, empacotamento e transporte de substâncias perigosas:

Símbolo(s) de Perigo

F Altamente inflamável.

Xi Irritante

R-phrase(s)

R11 Altamente inflamável.

R19 pode formar peróxido explosivo.

R36/37 Irritantes para os olhos e sistema respiratório.

S-phrase(s)

S16 manter longe de fontes de ignição – Não fume

S29 não esvaziar em drenos.

S33 ter medidas de precauções contra descargas elétricas.[36]

8.2 FOTO DO OPC E LOCAL DE INSTALAÇÃO

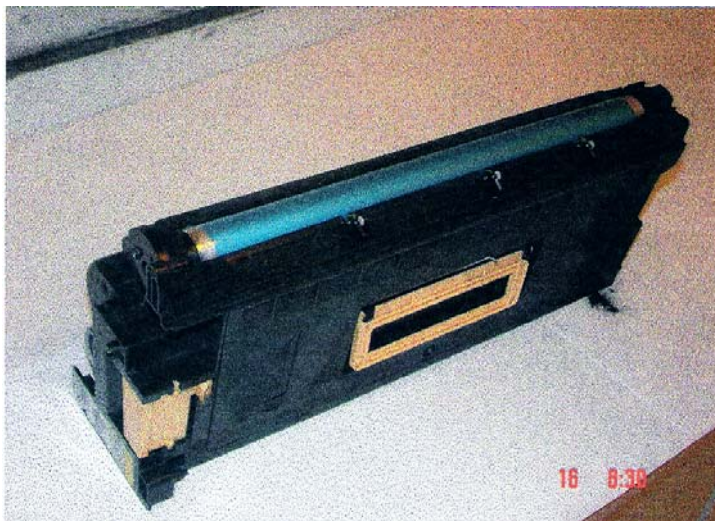


Foto do OPC (tubo verde) em seu suporte



Suporte do OPC sendo instalado na Máquina XEROX

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HUNTER, P.; OYAMA, S. T. **Control of Volatile Organic Compound Emissions** – Conventional and Emerging Technologies – 10ª Edição – 2000 – págs.: 1 a 177;
- [2] GAUTO, Marcelo Antunes. **Mundo Químico** - Poluição industrial – Edição 2002-2003. Disponível em: www.mundoquimico.hpg.ig.htm. Acesso em: 02fev2004;
- [3] MINISTÉRIO DO AMBIENTE. **Poluição industrial**. Disponível em: www.brasil.terravista.htm. Acesso em: 02fev2004;
- [4] MINISTÉRIO DO AMBIENTE. **Poluição do ar**. Disponível em: www.brasil.terravista.htm. Acesso em: 02fev2004;
- [5] BASTOS, Leila Maria da Silva. **Os solventes e nossa saúde** – Tradução e impressão autorizada pelo Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo – Ref.: N^o 9328. Madrid, 22 de setembro de 1988;
- [6] MENEZES, Ricardo A. Amaral et al. **ABLP – Associação Brasileira de Limpeza Pública**: Estágio atual da incineração no Brasil;
- [7] SAMPAIO, Giorgio; VALVERDE, José. **Nordeste incinera com Fornos da Cetrel e Cinal** - Química e Derivados – Edição 384 – Incineração2 – 2004;
- [8] GREENPEACE – Expedição das Américas. **Proibir a incineração**: Livre de substâncias tóxicas. Disponível em: www.greenpeace.org.br/toxicos/pdf/factincineracion.pdf. Acesso em: 03fev2004;

- [9] COMPET – **Programa Nacional de Racionalização do Uso dos Derivados do petróleo e do gás natural**. Disponível em: www.ambientebrasil.com.br/composer.html. Acesso em: 02fev2004;
- [10] HEINSON, R. J; KABEL, R. L. **Sources and Control of Air Pollution**, 1999, Prentice Hall - Cap. 10 – Capturing Gases and Vapors – págs.: 438 a 451;
- [11] SEPARAÇÃO de misturas. **Misturas na natureza**. Disponível em: www.brasil.terravista.pt/Ipanema/3826/TrabsNovos/SepMIST.doc. Acesso em: 29jan2004;
- [12] CLIFT, 1993; CHRISTIE et al, 1995. **Relação de tecnologias fim de tubo e produção mais limpa**;
- [13] BASF – Companhia Química. **Recuperação do Tetrahydrofurano** – Contendo gases. Disponível em: www.basf.com. Acesso em: 04jun2004;
- [14] BASF – Companhia Química. **Recuperação do Tetrahydrofurano (THF)**. Informação de Produto. Disponível em: www.basf.com. Acesso em: 08set2004;
- [15] VEROTTI, Clodoveu Filho. **Destilação – Volume I** - Introdução – págs.: 1 a 2 e 20 a 23;
- [16] DESTILAÇÃO – **Destilação fracionada**. Disponível em: www.profcupido.bpg.ig.htm. Acesso em: 29jan2004;
- [17] PROCESSOS de **separação de misturas** e Análise Imediata. Disponível em: www.secrel.com.br/usuarios/alexquimica/separacaomisturas.htm. Acesso em: 29jan2004;
- [18] BASF – Companhia Química. **Recuperação do Tetrahydrofurano** – Contendo solução aquosa. Disponível em: www.basf.com. Acesso em: 08set2004;

[19] DAY BRASIL - **Publicação bimestral – Ano 8 – Nº 63** – Mai-Jun/2000. Disponível em: www.daybrasil.com.br/noticias/noticias063.asp. Acesso em: 29abr2003;

[20] AIR PRODUCTS. **Recuperação de COV em sistema de condensação criogênica** - Cryo-Condap. Disponível em: www.airproducts.com.br/cryogenics/voc.htm. Acesso em: 29abr2003;

[21] FUNDAÇÃO CARLOS ALBERTO VANZOLINI - Departamento de Engenharia de Produção – Escola Politécnica – USP. **Boletim sobre Produção e Tecnologias Limpas** Ano-IX Nº 42/2000. Disponível em: www.vanzolini.org.br/publica/boletim42. Acesso em: 10abr2003.

[22] COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO BÁSICO E DE DEFESA DO MEIO AMBIENTE. **Programa de Prevenção à Poluição**. Disponível em: www.cetesb.br. Acesso em: 10abr2003;

[23] CENTRO NACIONAL DE TECNOLOGIAS LIMPAS. **Produção mais limpa** - SENAI/RS. Disponível em: www.holographic.com.br/~prj/cntl. Acesso em: 10abr2003;

[24] FERRAZ, J. C.; KIPERSTOK, A. et al. **Desempenho Ambiental e Sistema de Inovação Tecnológica** (2000): O caso da Rede de Tecnologias Limpas da Bahia;

[25] KIPERSTOK, A. Tecnologias Limpas. **Porque não fazer o que certamente virá amanhã** – Revista TecBahia – V-14, N-2, Maio/Ago 1999;

[26] PIO, Casimiro – CCI – Comissão Científica Independente. **Reciclagem e Termodinâmica**. Disponível em: www.fe.up.pt/~jotace/temaspolemicos/solventescontamin.htm. Acesso em: 29abr2003;

[27] BASF – Companhia Química. **Armazenamento e manuseio do Tetrahidrofurano** – págs.: 3 a 7;

[28] XEROX INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA. Módulo de Informações para solicitação da **Licença da Ampliação da Fábrica de Fotorreceptores Orgânicos**;

[29] WEAST, Robert C.; ASTLE, Melvin J. **Handbook of Data on Organic Compounds** – Volume I e II (1986);

[30] PERRY, Robert H.; CHILTON, Cecil H. **Manual de Engenharia Química** – 5ª Edição (1986);

[31] WINDHOLZ, Martha (Editor). **The Merk Index** – An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals – Tenth Edition (1983);

[32] HENLEY, E. J. & SEADER, J. D. **Estágios de Equilíbrio em Operações de Separações na Engenharia Química**;

[33] XEROX INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA. **Consumo de COV na Seção B – OPC**: Planilha de resultado do trabalho de pesquisa do consumo de COV - 2003;

[34] OLISHIFSKI, Julian B., MCELROY, Frank E. **Fundamentals of Industrial Hygiene** – National Safety Council Chicago, III 60611;

[35] MACINTYRE, Archibald Joseph. **Ventilação Industrial e Controle da Poluição** – LTC Editora – 2ª Edição – Cap.: 11 – págs.: 199 a 269;

[36] BASF – Companhia Química. **Folha de Dados de Segurança do Tetrahidrofurano**. Acordo 91/155/EEC - Versão 1.0 - revisão em: 06jun2002 – págs.: 1 a 7;

[37] NORDIC-PUROSYSTEMS. **Tecnologias em água** – Processos de purificação da água. Disponível em: www.purosistemas.com.br/purificacaodaagua. Acesso em 08nov2005;

[38] SOUZA, Ângela Martins de. **Estudo de emissões de vapores orgânicos no carregamento de gasolina em caminhões-tanque**. 2004. 169f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Ambiental, UFBA, Salvador;

[39] MARTINS, Dirceu de Oliveira. **Estudo do controle de emissões de compostos orgânicos voláteis em tanques de armazenamento de produtos químicos**. 2004. 181f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Ambiental, UFBA, Salvador.

[40] EMBIRIÇU, Marcelo. **Apostila de Termodinâmica** – Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, UFBA, Salvador.

[41] SULZER. **Separation Columns for Distillation and Absorption Packing, Columns and Plants** - Catálogo do Fabricante – 1990.



UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

DEPTº DE ENGENHARIA AMBIENTAL - DEA

MESTRADO PROFISSIONAL EM GERENCIAMENTO E
TECNOLOGIAS
AMBIENTAIS NO PROCESSO PRODUTIVO

Rua Aristides Novis, 02, 4º andar, Federação, Salvador - BA

CEP: 40.210-630

Tels: (71) 3235-4436 / 3203-9798

Fax: (71) 3203-9892

E-mail: cteclim@ufba.br/steclim@ufba.br

Home page: <http://www.teclim.ufba.br>